

(16)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-026296

(43)Date of publication of application : 29.01.1999

(51)Int.Cl.

H01G 7/06
H01L 21/203
H01L 21/28
H01L 27/10
H01L 27/108
H01L 21/8242
H01L 27/14
H01L 21/8247
H01L 29/788
H01L 29/792
H01L 37/02
H01L 41/09
H01L 41/083

(21)Application number : 09-189065

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 30.06.1997

(72)Inventor : YANO YOSHIHIKO
NOGUCHI TAKAO

(54) MANUFACTURE OF FILM STRUCTURE, ELECTRONIC DEVICE, RECORDING MEDIUM
AND OXIDE CONDUCTIVE THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a conductive thin film exhibiting a high surface flatness, which can control stress of a ferroelectric thin film, especially a PZT thin film exhibiting a high surface flatness and an enough selfpolarization which is to be formed on a Si single crystal substrate.

SOLUTION: A film structure is comprised of a substrate having a Si 100 on its surface and an oxide conductive thin film formed on the substrate. The oxide conductive thin film is an epitaxial film, whose major constituent is strontium lutenite. At least 80% of the surface of the oxide conductive thin film exhibits 10 nm or less of average roughness Rz of 10 points in a reference length of 500 nm. A ferroelectric thin film of zircon titanium or so is formed on the oxide conductive thin film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-26296

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I | |
|--------------------------------------|-------|----------------|---------|
| H 0 1 G 7/06 | | H 0 1 G 7/06 | |
| H 0 1 L 21/203 | | H 0 1 L 21/203 | M |
| 21/28 | 3 0 1 | 21/28 | 3 0 1 Z |
| 27/10 | 4 5 1 | 27/10 | 4 5 1 |
| 27/108 | | 37/02 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 29 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平9-189065

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月30日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 野口 隆男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 膜構造体、電子デバイス、記録媒体および酸化物導電性薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Si 単結晶基板上に、表面が平坦でかつ十分な自発分極値を有する強誘電体薄膜、特に P Z T 薄膜を形成するために、強誘電体薄膜の応力を制御でき、かつ表面の平坦性が良好な導電性薄膜を形成する。

【解決手段】 Si (100) 面を表面に有する基板と、この基板上に形成された酸化物導電性薄膜とを有し、前記酸化物導電性薄膜が、ストロンチウムルテナイトを主成分とするエピタキシャル膜であり、前記酸化物導電性薄膜の表面の少なくとも80%が、基準長さ500nmでの十点平均粗さR_zが10nm以下である膜構造体。前記酸化物導電性薄膜上に、ジルコンチタン酸鉛等からなる強誘電体薄膜が形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Si (100) 面を表面に有する基板と、この基板上に形成された酸化物導電性薄膜とを有する膜構造体であって、

前記酸化物導電性薄膜が、ルテニウム酸ストロンチウムを主成分とするエピタキシャル膜であり、前記酸化物導電性薄膜の表面の少なくとも 80% が、基準長さ 500 nm での十点平均粗さ R_z が 10 nm 以下である膜構造体。

【請求項 2】 前記酸化物導電性薄膜が、Sr、Ru および O を含有し、膜中における原子比 Sr/Ru を F (Sr/Ru) としたとき、
 $F(Sr/Ru) = 0.91 \sim 0.97$
 である請求項 1 の膜構造体。

【請求項 3】 基板と酸化物導電性薄膜との間に下地薄膜を有し、この下地薄膜が、ペロブスカイト結晶構造を有し、正方晶であるときは (001) 単一配向であり、立方晶であるときは (100) 単一配向である請求項 1 または 2 の膜構造体。

【請求項 4】 前記下地薄膜が、チタン酸バリウムを主成分とする請求項 3 の膜構造体。

【請求項 5】 基板と酸化物導電性薄膜との間に中間薄膜を有し、この中間薄膜が酸化ジルコニウム系薄膜を含み、この酸化ジルコニウム系薄膜が、酸化ジルコニウムまたは希土類元素 (Sc および Y を含む) により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とし、正方晶または単斜晶であるときは (001) 単一配向であり、立方晶であるときは (100) 単一配向である請求項 1 ~ 4 のいずれかの膜構造体。

【請求項 6】 酸化物導電性薄膜上に強誘電体薄膜を有する請求項 1 ~ 5 のいずれかの膜構造体。

【請求項 7】 前記強誘電体薄膜がジルコンチタン酸鉛から構成される請求項 6 の膜構造体。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 7 のいずれかの膜構造体を有する電子デバイス。

【請求項 9】 請求項 1 ~ 7 のいずれかの膜構造体を有する記録媒体。

【請求項 10】 少なくとも Sr および Ru を含む酸化物からなる酸化物導電性薄膜を多元蒸着法により基板上に形成する方法であり、蒸発源として少なくとも Sr 金属および Ru 金属を用い、酸化性ガスを真空槽内に導入しながら蒸着を行うに際し、蒸発源から供給する元素の原子比 Sr/Ru を $E(Sr/Ru)$ としたとき、
 $E(Sr/Ru) = 0.75 \sim 0.95$
 とする酸化物導電性薄膜の製造方法。

【請求項 11】 基板の温度を 800 ~ 1100℃ として蒸着を行う請求項 10 の酸化物導電性薄膜の製造方法。

【請求項 12】 請求項 1 ~ 7 のいずれかの膜構造体の製造に適用される請求項 10 または 11 の酸化物導電性

薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物導電性薄膜を含む膜構造体と、この膜構造体を備えた電子デバイスと、この膜構造体を利用した記録媒体と、酸化物導電性薄膜を多元蒸着法により製造する方法とに関する。前記膜構造体は、強誘電体を半導体素子に組み込んだ不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器、光スイッチ、OEIC (光・電子集積回路: opto-electronic integrated circuits) 等の各種電子デバイス、あるいは、AFM (原子間力顕微鏡) プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する記録媒体などに適用されるものである。

【0002】

【従来の技術】半導体結晶基板である Si 基板上に、超電導膜、誘電体膜、強誘電体膜等を形成、集積化した電子デバイスが考案されている。半導体と超伝導体、誘電体、強誘電体を組み合わせることにより、例えば、半導体と超伝導体との組み合わせでは、SQUID、ジョセフソン素子、超電導トランジスタ、電磁波センサーおよび超電導配線 LSI 等が挙げられ、半導体と誘電体との組み合わせでは、集積度のさらに高い LSI、SOI 技術による誘電体分離 LSI、半導体と強誘電体との組み合わせでは、不揮発性メモリー、赤外線センサー、光変調器、および光スイッチ、OEIC 等が試作されている。

【0003】これらの電子デバイスにおいて、最適なデバイス特性およびその再現性を確保するためには、超電導材料、誘電体材料、強誘電体材料として単結晶を用いることが必要である。多結晶では粒界による物理量の攪乱のため、良好なデバイス特性を得ることが難しい。このことは薄膜材料についても同様であり、できるだけ完全な単結晶に近いエピタキシャル膜が望まれる。

【0004】したがって、近年、上述した応用を目的として、エピタキシャル膜の検討がなされている。例えば、J. A. P. 76(12), 15, 7833(1994)には、MgO 基板上に形成した強誘電体エピタキシャル膜が記載されている。

【0005】ただし、実際のデバイスに応用するためには、半導体と強誘電体との集積化を可能にする必要があるが、MgO 基板を Si デバイス中に組み込むことは極めて困難である。しかし、Si (100) 基板上に結晶性の良好な BaTiO₃ (001) 単一配向膜を形成するなど、Si 単結晶基板上に単一配向強誘電体薄膜を形成することも極めて困難である。これに対し本発明者らは、特願平 8-217884 号等において Si 単結晶基板上に強誘電体のエピタキシャル薄膜を容易に形成できる方法を提案している。

【0006】しかし、Si 基板上に形成された強誘電体薄膜の特性は、通常、強誘電体本来の特性から算出され

る特性より大きく劣る。強誘電体の特性、例えば、誘電率、キュリー温度、抗電界、残留分極は、強誘電体がある応力により変化する。そして、薄膜化した強誘電体では、成膜にともなって応力が発生しやすいので、優れた特性を有する強誘電体薄膜を形成するには、応力の制御が重要である。Si基板上において薄膜化した強誘電体の特性劣化については、特に応力の影響が大きい。

【0007】例えば、上記J. A. P. 76(12), 15, 7833(1994)やA. P. L. 59(20), 11, 2524(1991)では、Si単結晶基板ではなくMgO単結晶基板を用いた場合についてではあるが、膜面内の二次元応力が強誘電体特性に強く影響を及ぼすことが指摘されている。応力発生の主要な原因は、下地である基板と強誘電体との物性の違い、例えば、熱膨張係数差や格子定数差などである。このため、強誘電体薄膜をデバイスに応用するためには、上述した応力を制御しなくては、望ましい強誘電性を安定に得ることはできない。

【0008】ところで、強誘電体として好ましい特性をもつものに、PbTiO₃、PLT(La添加PbTiO₃)、PZT(PbZrO₃-PbTiO₃固溶体)、PLZT(La添加PbZrO₃-PbTiO₃固溶体)等のPb系強誘電体がある。Pb系強誘電体の多くは分極軸が[001]方向なので、強誘電特性の点では(001)単一配向膜であることが好ましい。しかし、本発明者らの研究によれば、Si単結晶基板上にPb系強誘電体薄膜を形成すると、(001)配向結晶と(100)配向結晶とが混在したドメイン構造が形成されやすいことがわかった。組成を調整することにより、例えばPLT薄膜ではLaの添加量を増やすことにより、ドメイン構造が生じにくくなるが、その場合には強誘電体特性が著しく低くなってしまふ。また、優れた強誘電体材料として多用されているPZT薄膜でも、強誘電体特性が良好となる組成域、すなわちTi/Zr(原子比)が比較的大きい組成域では、ドメイン構造が生じやすく、単一配向膜とすることが極めて困難であった。このようなドメイン構造となると、強誘電体特性が単結晶よりも著しく低くなり、MgO基板上に形成した場合よりも特性が低くなってしまふことがわかった。

【0009】Si単結晶基板上にPb系強誘電体の単一配向膜を形成することが困難なのは、以下に説明する理由によると考えられる。以下の説明では、Pb系強誘電体としてPZTを例に挙げる。

【0010】SiおよびMgOはいずれもPZTよりも熱膨張係数が小さいが、特に、Siの熱膨張係数は $2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、MgOの熱膨張係数($14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)に比べ著しく小さい。したがって、例えばPZT薄膜の形成温度を600℃とすると、形成後に室温まで冷却する過程でPZT薄膜の収縮をSi基板が阻害することになり、PZT薄膜にはその面内に比較的大きな二次元の引っ張り応力が生じてしまふ。二次元引っ張

り応力の大きな膜では、後述するように自発分極値の低下が生じる。そして、この引っ張り応力を緩和しようとして、PZTは(001)配向結晶と(100)配向結晶とが混在する膜となり、自発分極値の低下が著しくなると考えられる。また、たとえ(001)単一配向膜となったとしても、PZT薄膜内には大きな引っ張り応力が存在することになるため、(001)配向と(100)配向とが混在している膜よりも強誘電体特性が低くなってしまふ。

10 【0011】ところで近年、例えばAppl. Phys. Lett. 68, 2358(1996)に示されるように、AFM(原子間力顕微鏡)プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する超高密度記録媒体が検討されている。

【0012】強誘電体は、あるしきい値電圧で分極が反転する材料である。強誘電体を用いる場合、AFMプローブやSTM(走査型トンネル顕微鏡)プローブなどにより強誘電体にパルス電圧を印加し、プローブされた領域だけ分極を一方に揃える、あるいは分極を反転させることにより、情報の書き込みを行う。情報の読み出しには、強誘電体の圧電効果、焦電効果、電気光学効果、分極反転時の電流検出などが利用可能である。

【0013】AFMやSTMは、原子レベルの分解能を有する。また、強誘電体は分極反転速度が100ns以下と高速であり、かつ記録ビットを10nmφ以下の寸法で形成することが可能であるため、記録ビットを例えば10nm×10nmの領域で形成すれば、 10^6 メガビット/cm²程度の高密度メモリが実現できる。

【0014】上記のような、AFMまたはSTMメモリー用の強誘電体媒体としては、導電体層を形成した基板上に、多結晶の強誘電体薄膜を形成したものが用いられてきた。多結晶強誘電体薄膜による媒体においては、強誘電体薄膜の結晶粒界、ドメイン、表面の凹凸がノイズとなる。

【0015】AFMまたはSTMメモリーにおけるプローブと媒体との間の距離はナノメートルオーダーであるから、そのメモリー媒体にもナノメートルオーダーでの均一な表面が要求される。表面凹凸、結晶性、ドメイン、表面にトラップされる電荷などの均一性が重要である。なぜなら、書き込み、読み出しの際に、記録ビットにアドレスする際、プローブと記録媒体の相対位置をアクチュエーターを用いて制御するため、媒体の表面凹凸、結晶性、ドメイン、表面にトラップされる電荷などの均一性が悪いと正常にビットを読み出せない。あるいは高速動作が行えない。また、媒体の平坦性が悪いと表面凹凸、結晶性、ドメイン、表面にトラップされる電荷などによるノイズが記録ビット信号に混入する。従来、強誘電体薄膜を用いた媒体では、表面均一性が不十分であり、ナノメートルオーダーで均一な表面を有する媒体は利用されていなかった。

50 【0016】平坦性の高い記録媒体を実現するために

は、強誘電体を基板上にエピタキシャル膜の形で形成すれば、分子レベルの平坦性を得ることができる。しかしながら、この強誘電体媒体は、導電性薄膜を形成した基板上に形成する必要があるため、平坦性の悪い導電性薄膜上では、平坦性の高い強誘電体薄膜表面は得られない。また、強誘電体をエピタキシャル膜の形で形成するためには、強誘電体材料と結晶格子の整合のとれた導電性薄膜でなければならない。

【0017】さらに、上述したように、ここで用いられる強誘電体材料は、実用上、Si基板上に形成される必要があり、また、応力、ドメイン形成などにより、強誘電体特性が劣化したものであってはならない。したがって、AFMプローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する超高密度記録媒体には、強誘電体材料と格子整合し、結晶性の高く、かつ表面平坦性の高い導電性薄膜が必要であり、さらに応力、ドメイン形成等による劣化のない強誘電体特性に優れた強誘電体薄膜が必要で、かつこのような導電性薄膜および強誘電体薄膜を、実用的な基板であるSi基板上で実現しなければならない。しかし、そのような薄膜を備えた膜構造体はこれまでに得られていなかった。

【0018】なお、Ptからなる導電性薄膜上に強誘電体薄膜を形成することにより、平坦性に優れた強誘電体膜が得られることは、例えば本出願人による特願平8-245642号に開示されている。しかし、Pt薄膜上に形成された強誘電体薄膜は、比較的短周期の平坦性は良好であるが、比較的長周期の平坦性についてはさらに改善する必要がある。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、Si単結晶基板上に強誘電体薄膜、特にPZT薄膜を形成した場合、膜面内に二次元の大きな引っ張り応力が残留し、十分な自発分極値を得ることができない。また、Si単結晶基板上では、平坦な導電性薄膜が得られなかった。

【0020】そこで、本発明では、Si単結晶基板上に、表面が平坦でかつ十分な自発分極値を有する強誘電体薄膜、特にPZT薄膜を形成するために、強誘電体薄膜の応力を制御でき、かつ表面の平坦性が良好な導電性薄膜を形成することを目的とする。半導体であるSi単結晶基板上に自発分極値の大きな強誘電体薄膜が形成できれば、不揮発性メモリー、赤外線センサー、光変調器、光スイッチ、OEICなどの各種分野に適用する際に、極めて有用である。特に、表面平坦性の高い導電性薄膜とその上に形成される平坦な強誘電体薄膜とが実現できれば、分極反転を利用した記録媒体に有用である。

【0021】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(12)の本発明により達成される。

(1) Si(100)面を表面に有する基板と、この

基板上に形成された酸化物導電性薄膜とを有する膜構造体であって、前記酸化物導電性薄膜が、ルテニウム酸ストロンチウムを主成分とするエピタキシャル膜であり、前記酸化物導電性薄膜の表面の少なくとも80%が、基準長さ5000nmでの十点平均粗さRzが10nm以下である膜構造体。

(2) 前記酸化物導電性薄膜が、Sr、RuおよびOを含有し、膜中における原子比Sr/RuをF(Sr/Ru)としたとき、

$$F(Sr/Ru) = 0.91 \sim 0.97$$

である上記(1)の膜構造体。

(3) 基板と酸化物導電性薄膜との間に下地薄膜を有し、この下地薄膜が、ペロブスカイト結晶構造を有し、正方晶であるときは(001)単一配向であり、立方晶であるときは(100)単一配向である上記(1)または(2)の膜構造体。

(4) 前記下地薄膜が、チタン酸バリウムを主成分とする上記(3)の膜構造体。

(5) 基板と酸化物導電性薄膜との間に中間薄膜を有し、この中間薄膜が酸化ジルコニウム系薄膜を含み、この酸化ジルコニウム系薄膜が、酸化ジルコニウムまたは希土類元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とし、正方晶または単斜晶であるときは(001)単一配向であり、立方晶であるときは(100)単一配向である上記(1)～(4)のいずれかの膜構造体。

(6) 酸化物導電性薄膜上に強誘電体薄膜を有する上記(1)～(5)のいずれかの膜構造体。

(7) 前記強誘電体薄膜がジルコンチタン酸鉛から構成される上記(6)の膜構造体。

(8) 上記(1)～(7)のいずれかの膜構造体を有する電子デバイス。

(9) 上記(1)～(7)のいずれかの膜構造体を有する記録媒体。

(10) 少なくともSrおよびRuを含む酸化物からなる酸化物導電性薄膜を多元蒸着法により基板上に形成する方法であり、蒸発源として少なくともSr金属およびRu金属を用い、酸化性ガスを真空槽内に導入しながら蒸着を行うに際し、蒸発源から供給する元素の原子比Sr/RuをE(Sr/Ru)としたとき、

$$E(Sr/Ru) = 0.75 \sim 0.95$$

とする酸化物導電性薄膜の製造方法。

(11) 基板の温度を800～1100℃として蒸着を行う上記(10)の酸化物導電性薄膜の製造方法。

(12) 上記(1)～(7)のいずれかの膜構造体の製造に適用される上記(10)または(11)の酸化物導電性薄膜の製造方法。

【0022】

【作用】本発明によれば、Si基板上に、特に長周期の平坦性が良好な酸化物導電性薄膜が形成できる。そし

て、この酸化物導電性薄膜を利用して、その上に形成されるエピタキシャル強誘電体薄膜中の結晶格子を、膜に平行な結晶面の間隔が伸びるように歪ませるか、あるいは、ほぼ無歪みの状態とすることができる。これにより、強誘電体薄膜がドメイン構造をとらない(001)単一配向膜として得られるので、強誘電体薄膜の自発分極値の増大、あるいは自発分極値の低下防止を可能にすると同時に、表面平坦性を良好にすることが可能となる。

【0023】次に、理論的考察および実験データに基づいて、本発明の作用および効果について詳細に述べる。ここでは、Pb系強誘電体について理論的考察をする上で、物性値がよく知られており、また、単純な組成系であるPbTiO₃を例に挙げて説明するが、他のPb系強誘電体材料についても、同様にして考えることができる。

【0024】まず、はじめに、強誘電体材料のバルク単結晶における自発分極特性について考察する。強誘電体材料をPbTiO₃とする。PbTiO₃結晶は、室温においてa軸の格子定数が0.3904nm、c軸の格子定数0.4152nmの正方晶の結晶であり、【001】方向に分極軸をもつ。この結晶に格子のc面に平行な面内方向に二次元の応力を発生させ、その場合の自発分極値P_sをDevonshire熱力学関係式を用いて計算した結果を、図1に示す。図中においてマイナスの符号の二次元応力は圧縮応力、プラスの符号をもつものは引っ張り応力を表す。この図から、自発分極は、二次元圧縮応力の増大にともなう増大し、二次元引っ張り応力の増大にともなう減少することがわかる。

【0025】次に、Si基板上にエピタキシャル成長したPbTiO₃薄膜について考える。薄膜の形成温度が600℃のときに(001)配向の単結晶薄膜が得られるとすると、このときPbTiO₃結晶格子のc面は、基板表面に現れる結晶面と平行に位置することになる。PbTiO₃とSiとは熱膨張係数が異なるため、成膜温度から室温まで冷却する過程でPbTiO₃薄膜の面内に二次元応力が発生する。Siの熱膨張係数は $2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、この係数にしたがい、Si基板表面は600℃から室温までの冷却過程において二次元的に収縮を起こす。一方、PbTiO₃薄膜も、Si基板表面の収縮に伴って収縮するが、このときPbTiO₃結晶に生じるa軸方向およびb軸方向の収縮は、PbTiO₃の熱膨張係数にしたがって生じる収縮に比べ、著しく小さい。これは、Siの熱膨張係数がPbTiO₃のそれに比べ著しく小さいからである。このため、冷却後、PbTiO₃薄膜には引っ張り応力が生じている。

【0026】このように、Si基板上に形成されたPbTiO₃薄膜には面内に二次元の引っ張り応力が生じているため、図1からわかるように、自発分極値がバルクの単結晶よりも小さくなってしまふ。なお、実際には、

この引っ張り応力を緩和するために、PbTiO₃薄膜は(001)配向結晶と(100)配向結晶とが混在した膜となる。

【0027】本発明では、PbTiO₃やPZTなどの強誘電体について、薄膜化したときの自発分極低下を抑えることを目的とする。この目的を達成するため、基板との熱膨張係数の差に起因して生じる強誘電体薄膜の引っ張り応力を低減または実質的にゼロとする。これにより、自発分極値の劣化を防ぐことができる。また、本発明では、強誘電体薄膜に圧縮応力を生じさせることもでき、この場合には自発分極値を増大させることができる。

【0028】本発明における強誘電体薄膜の応力制御は、具体的にはSi単結晶基板と強誘電体薄膜との間に形成された酸化物導電性薄膜によって行う。この酸化物導電性薄膜は、強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させるためのバッファ層として使用されると同時に、電極層としても使用される。ここでは、強誘電体材料としてPZTを、酸化物導電性薄膜構成材料としてSrRuO₃を用いた場合を例に挙げて説明する。

【0029】まず、Si(100)単結晶上にSrRuO₃薄膜をエピタキシャル成長させたSi(100)/SrRuO₃(001)積層構造体を基板とし、この上にPZT(001)薄膜をエピタキシャル成長させる場合について考える。PZT薄膜形成時の基板温度を600℃とすると、600℃におけるa軸の格子定数はPZTバルク体が0.409nmである(ここでのPZTの組成はPb(Ti_{0.4}Zr_{0.6})O₃とする)。一方、SrRuO₃は、本来、GdFeO₃型の結晶であり、その格子定数はa=0.553nm、b=0.557nm、c=0.785nmである。しかし、薄膜化や応力、あるいは他の効果により、格子が疑似立方ペロブスカイト(pseudo-cubicペロブスカイト)構造になる。この疑似立方ペロブスカイト構造のa軸の格子定数a_{pc}は、600℃において0.396nmである。したがって、成膜時にPZT薄膜とSrRuO₃薄膜との間には格子定数のミスフィットが存在する。

【0030】基板とエピタキシャル成長薄膜との間にミスフィットが存在する場合の薄膜結晶格子の一般的な変形パターンについて、図2を用いて説明する。図2において、(a)は、基板と薄膜とが独立した系となっている場合を示し、(b)は、薄膜が弾性歪みでミスフィットを吸収する場合を示し、(c)は、転位によってミスフィットを吸収する場合を示す。(b)では薄膜の結晶格子がc軸方向で伸び、a軸およびb軸方向では収縮している。すなわち、この状態では、薄膜の結晶格子に二次元の圧縮応力が生じている。(b)の状態は、膜が薄い場合に生じる。(c)に示すように転位によりミスフィットが完全に吸収されれば、(a)に示す状態と同じ格子定数を有する無応力の薄膜となる。(c)の状態

は、膜が厚い場合に生じる。

【0031】このように、基板 (Si/SrRuO_3) との間に格子定数のミスフィットが存在する PZT 薄膜は、成膜温度に保持した状態では、二次元圧縮応力が存在する状態 (弾性歪みによってミスフィットを吸収した場合) か、無応力状態 (転位によってミスフィットを吸収した場合) である。そして、前述したように、成膜温度から室温まで冷却する過程で、Si と PZT との熱膨張係数の大きな差に起因して、PZT 薄膜には二次元的引張り応力を生じさせる力が働く。このため、成膜温度において図 2 (c) に示されるような無応力状態であると、室温では引張り応力が生じてしまい、自発分極が小さくなってしまふ。一方、成膜温度において図 2

(b) に示されるような圧縮応力が生じている状態であると、冷却に伴う引張り応力の発生をキャンセルすることができる。

【0032】そこで本発明では、Si 単結晶基板の熱膨張係数の小ささを考慮して、成膜温度における酸化物導電性薄膜と強誘電体薄膜との間の格子定数のミスフィットが適当となるように、具体的には図 2 (b) に示される状態となるように、両者の組み合わせを選択した。これにより、成膜時の強誘電体の圧縮応力を、冷却の際の Si 単結晶基板の影響をキャンセルできるような適当な値とすることができ、Si 基板上において室温で実質的に無応力状態の強誘電体薄膜、または室温で圧縮応力が生じている強誘電体薄膜を実現できる。このため、本発明によれば、PZT 薄膜を Si 単結晶基板上に (001) 配向のエピタキシャル膜として形成することが可能となる。したがって、本発明によれば、デバイスに適用する際に極めて重要な Si 単結晶基板を用いて、その上に自発分極の極めて大きな強誘電体薄膜を形成することが可能となる。

【0033】これに対し、従来知られている MgO 基板と強誘電体薄膜との組み合わせでは、両者の間の熱膨張係数の差が Si 基板を用いる場合に比べ著しく小さい。このため、成膜温度からの冷却過程における基板と強誘電体薄膜との収縮の違いを考慮して成膜温度における両者のミスフィットの程度を限定する必要はなく、実際、そのような提案は従来なされていない。

【0034】また、膜を厚く形成した場合には転位が生じやすく、このためミスフィットによる圧縮応力が緩和されやすい。MgO 基板を用いた場合、成膜温度で多少の転位が生じてミスフィットによる圧縮応力が緩和されたとしても、冷却中に生じる引張り応力が小さいので、室温まで冷却したときに大きな引張り応力が存在することはない。このため、MgO 基板を用いた場合には、強誘電体薄膜が厚く転位が生じやすい条件でも、最終的に大きな引張り応力が生じることはない。これに対し本発明では、Si 基板を用いるので冷却時に基板の収縮により生じる引張り応力が大きい。したがって、

成膜時に大きな圧縮応力が生じていなければならない。

【0035】ミスフィットによって蓄積される強誘電体薄膜中の圧縮応力は、強誘電体薄膜が薄いほど緩和されにくいので、冷却の際の Si 単結晶基板の影響をキャンセルするには強誘電体薄膜が薄いほど好ましい。しかし、薄い強誘電体薄膜は、下地である酸化物導電性薄膜の表面性の影響を受けやすいので、酸化物導電性薄膜の表面性が良好でなければならない。このような要求に対し、本発明で用いるルテニウム酸ストロンチウム薄膜は、Si 単結晶基板表面に形成したとき優れた表面性が得られ、その上に薄い強誘電体薄膜を形成した場合でも分子レベルの平坦性を実現できる。

【0036】しかも、ルテニウム酸ストロンチウム薄膜上では、比較的厚い強誘電体薄膜であっても転位の発生によるミスフィット緩和が生じにくく、強誘電体薄膜の厚さが圧縮応力の蓄積に与える影響が小さいことがわかった。この効果は、ルテニウム酸ストロンチウム薄膜表面の平坦性がきわめて良好であるために、強誘電体薄膜とルテニウム酸ストロンチウム薄膜との界面に転位が入りにくく、より完全性の高い強誘電体薄膜がエピタキシャル成長するため実現すると考えられる。また、この効果は、強誘電体薄膜とルテニウム酸ストロンチウム薄膜とが共にペロブスカイト酸化物 (ルテニウム酸ストロンチウム薄膜は前述した疑似立方ペロブスカイト構造) であるために、結晶格子が弾性変形し、塑性変形限界が高い、すなわちミスフィットや熱膨張係数の違いなどによる大きな応力が生じたときにも、転位なしに格子が弾性変形して応力の蓄積が行われるため実現すると考えられる。

【0037】このような作用により、本発明では、Si 基板上において室温で実質的に無応力状態の強誘電体薄膜、または室温で圧縮応力が生じている強誘電体薄膜を実現できる。このため、本発明によれば、例えば PZT 薄膜を、Si 単結晶基板上に (001) 配向のエピタキシャル膜として形成することが可能となる。

【0038】誘電体薄膜を形成する際に膜応力を制御して特性改善をはかることは、例えば特開平 8-195328 号公報に記載されている。同公報記載の第 1 の発明は、キャパシタ電極と常誘電体ペロブスカイト結晶の薄膜からなるキャパシタ誘電体膜において、誘電体膜とキャパシタ電極との界面がなす面に平行な方向の結晶面の間隔が長くなるように結晶格子を歪ませ、一方、キャパシタ誘電体膜が、キャパシタ電極と強誘電体ペロブスカイト結晶とからなる場合には、前記結晶面の間隔が短くなるように結晶格子を歪ませるというものである。すなわちこの発明は、常誘電体薄膜では膜面内に圧縮応力を存在させ、強誘電体薄膜では膜面内に引張り応力を存在させるものである。強誘電体に引張り応力を生じさせると、誘電率は向上するが自発分極が低下する。同公報記載の発明は、通常の DRAM などに適用することを

目的として誘電率の向上を目指すものであり、強誘電体メモリーに適用することを目的として自発分極値の向上を目指すものではない。

【0039】同公報にはSi単結晶基板を用いた実施例も記載されているが、同公報の実施例において誘電体膜が(001)配向しているのは、MgO(001)膜上にPt(001)膜を積層し、この上に誘電体膜(KTaO₃)を形成した場合(第6の実施例)だけである。

【0040】また、特開平8-139292号公報にも、強誘電体薄膜の応力を制御することにより、特性を改善する発明が記載されている。

【0041】同公報の請求項1に記載された発明は、少なくとも表面が正方晶系の(001)面または立方晶系に属する結晶構造を有する導電性材料からなる導電性基板と、この導電性基板の上にエピタキシャル成長した正方晶系または立方晶系に属するペロブスカイト型結晶構造を有する誘電性材料からなる誘電体膜と、この誘電体膜の上に形成された上部電極とを具備した薄膜キャパシタにおいて、前記誘電性材料本来のキュリー温度が150℃以下で、ペロブスカイト型結晶構造のa軸長で表される誘電性材料本来の格子定数 a_d と正方晶系または立方晶系の結晶構造のa軸長で表される導電性材料本来の格子定数 a_s とが、

$$1.002 \leq a_d / a_s \leq 1.015$$

の関係式を満足する薄膜キャパシタである。また、同公報の請求項7に記載された発明は、第1の電極と、この第1の電極上にエピタキシャル成長した正方晶系または六方晶系のペロブスカイト型結晶構造である誘電性材料からなる誘電体膜と、この誘電体膜の上に形成された第2の電極とを具備した薄膜キャパシタにおいて、前記誘電体膜の膜厚が15nm以上であり、エピタキシャル成長後の誘電性材料のc軸長 C_e と、このc軸長 C_e に対応するエピタキシャル成長前の誘電性材料本来の正方晶系のc軸長または六方晶系a軸長 C_o とが、 $C_e / C_o \geq 1.02$

の関係式を満足する薄膜キャパシタである。

【0042】同公報記載の薄膜キャパシタは、同公報の作用の欄に示されるように、ペロブスカイト型結晶構造を有する格子のa軸が縮みc軸が伸びた強誘電体薄膜を有するものである。同公報では、残留分極およびその温度依存性を改善できることなどを効果としている。

【0043】このような強誘電体薄膜を得るために、同公報では、Si基板表面に形成した絶縁層(酸化Si層)上に単結晶Si層を形成し、その上に、ニッケルケイ化物等からなるバリア層やPt等からなる下部電極などを介して強誘電体薄膜を形成している。単結晶Si層の形成方法としては、単結晶Si層を直接選択成長させる方法と、まず、アモルファスSi層を選択成長させ、次いで、アニールによりSi基板界面より固相成長を通じて単結晶化させる方法とが記載されている。

【0044】しかし、本発明者らの研究によれば、同公報記載の方法を用いても表面性の良好なSi単結晶層を得ることはできず、したがって、その上に結晶性の良好な強誘電体薄膜を得ることができなかった。そして、同公報の請求項7で限定されているc軸長比(C_e / C_o)も実現できなかったが、同公報の実施例においてもc軸長比が記載されているのはMgO等の酸化物基板を用いた場合だけである。

【0045】同公報の実施例のうちSi単結晶基板を用いた旨の明示があるのは実施例7、8、9だけである。実施例7では、Si単結晶基板上に厚さ400nmのTiN膜、この上に下部電極として厚さ200nmのCa_{0.5}Y_{0.5}TiO₃膜を形成し、この上に厚さ200nmのBa_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃誘電体膜を形成しており、また、実施例8では誘電体膜の厚さを100nmとしており、また、実施例9では誘電体膜の組成をBa_{0.45}La_{0.05}Sr_{0.5}TiO₃に変更している。これらの実施例では、各膜を形成した時点では下部電極および誘電体膜は非晶質であり、赤外線ランプアニール装置を用いた700℃、1分間のアニールを行った結果、単結晶化したとしている。しかし、本発明のようにSi単結晶基板側から順に薄膜をエピタキシャル成長させて最終的に単結晶の強誘電体薄膜を形成する方法と異なり、非晶質膜の積層体を形成した後、これをアニールする方法では、上述したミスフィットの利用が不可能である。このため、同公報に記載されたアニールを利用する方法では、強誘電体薄膜の単結晶化が難しいか、不可能であると思われる。実際、同公報の実施例7～9には、c軸長比は記載されておらず、単一配向膜が得られた旨の記載もない。

【0046】このように、本発明はMgO基板上的強誘電体薄膜の応力を制御する従来の技術とは異なり、Si基板上において平坦性の高い酸化物導電性薄膜を実現し、これを利用して、エピタキシャル強誘電体薄膜中の結晶格子を、膜に平行な結晶面の間隔が伸びるように歪ませるか、あるいは、ほぼ無歪みの状態とすることにより、ドメイン構造をとらない(001)単一配向膜として、強誘電体薄膜の自発分極値の増大、あるいは自発分極値の低下防止を可能にすると同時に表面の平坦性を実現することを可能としたものであり、従来なし得なかった効果を実現するものである。

【0047】また、本発明において酸化物導電性薄膜上には、強誘電体薄膜に限らず他の機能膜、例えば超電導薄膜などを形成することもできる。例えば超電導薄膜を形成した場合、強誘電体薄膜の場合と同様に、平坦であって、応力による劣化の少ない薄膜となるので、優れた超電導特性が得られる。

【0048】本発明により得られる膜構造体は、例えば、不揮発性メモリー、赤外線センサー、光変調器、光スイッチ、OEIC、分極反転を利用する記録媒体などの各種分野において、優れた特性を発揮する。

【0049】

【発明の実施の形態】本発明の膜構造体は、Si基板と、この基板上に形成された酸化物導電性薄膜とを少なくとも有する。基板と酸化物導電性薄膜との間には、中間薄膜または下地薄膜が設けられることが好ましく、基板、中間薄膜、下地薄膜、酸化物導電性薄膜の順で積層されていることがより好ましい。強誘電体薄膜は、酸化物導電性薄膜上にこれと接して設けられる。以下、各薄膜および基板ならびに製造方法について詳細に説明する。

【0050】基板

本発明で用いる基板の材料は、Si単結晶の(100)面が基板表面となるように用いる。

【0051】酸化物導電性薄膜

本発明の膜構造体が有する酸化物導電性薄膜の組成は、ルテニウム酸ストロンチウム（以下、SROという）を主成分とすることが好ましい。酸化物導電性薄膜は、強誘電体薄膜や、その他の機能膜、例えば超電導体薄膜などを、エピタキシャル膜として形成するためのバッファ結晶として用いられ、同時に、電極層として利用することが可能である。

【0052】酸化物導電性薄膜は、バルクでの比抵抗が $10^{-5} \sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ であることが好ましい。また、薄膜としての比抵抗も $10^{-5} \sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ であることが好ましい。

【0053】酸化物導電性薄膜は、エピタキシャル膜であって(001)単一配向膜である。SROの(001)面を薄膜表面とすることで、分子レベルの平坦性が得られる。また、その上に強誘電体薄膜を形成した場合、強誘電体薄膜を(001)配向で結晶成長させることができる。(001)配向の強誘電体薄膜の分極軸方向は基板表面と垂直になるので、この薄膜構造を使用するデバイスの特性に有利である。

【0054】なお、本明細書においてエピタキシャル膜とは、第一に、単一配向膜である必要がある。この場合の単一配向膜とは、X線回折による測定を行ったとき、目的とする面以外のものの反射のピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である膜である。例えば、(001)単一配向膜、すなわちc面単一配向膜では、膜の $2\theta - \theta$ X線回折で(00L)面以外の反射ピークの強度が、(00L)面反射の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である。なお、本明細書において(00L)は、(001)や(002)などの等価な面を総称する表示である。第二に、膜面内をX-Y面とし、膜厚方向をZ軸としたとき、結晶がX軸、Y軸およびZ軸方向にともに揃って配向している必要がある。このような配向は、RHEED評価でスポットまたはストリークパターンを示すことで確認できる。これらの条件を満足すれば、エピタキシャル膜といえる。なお、RHEEDとは、反射高速度

電子線回折(Reflection HighEnergy Electron Diffraction)であり、RHEED評価は、膜面内における結晶軸の配向の指標である。

【0055】酸化物導電性薄膜は、バッファ結晶として、その上に形成される強誘電体薄膜等の機能膜の結晶性を向上させるために、結晶性が良好でかつ表面が分子レベルで平坦であることが好ましい。

【0056】薄膜の結晶性は、XRD(X線回折)における反射ピークのロックンガープの半値幅や、RHEEDによる像のパターンで評価することができる。また、表面性は、RHEED像のストリーク性、およびAFMで測定した表面粗さ(十点平均粗さ)で評価することができる。

【0057】酸化物導電性薄膜は、X線回折による(002)面の反射のロックンガープの半値幅が 1.50° 以下となる程度の結晶性を有していることが好ましい。また、AFMにより測定される表面粗さRz(十点平均粗さ、基準長さ5000nm)は、10nm以下、好ましくは5nm以下である。なお、このような表面粗さは、表面の好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上の領域で実現していることが望ましい。上記表面粗さは、基板全面にわたって各層を形成したときに、面積 10cm^2 以上の領域にわたって平均に分布した任意の10箇所以上を測定しての値である。本明細書において、薄膜表面の例えば80%以上でRzが10nm以下であるとは、上記のように10箇所以上を測定したときにその80%以上の箇所Rzが10nm以下であることを意味する。なお、表面粗さRzは、JIS B 0610に規定されている。

【0058】ロックンガープの半値幅およびRzの下限値は特になく、小さいほど好ましいが、現在のところ、ロックンガープの半値幅の下限値は、一般に 0.7° 程度、特に 0.4° 程度、上記Rzの下限値は0.10nm程度である。

【0059】また、RHEED像がストリークであって、しかもシャープである場合、各層の結晶性および表面平坦性が優れていることになる。

【0060】本発明では、酸化物導電性薄膜の組成を後述するように制御することにより、Si基板上において上記のような分子レベルでの表面平坦性に優れる酸化物導電性薄膜が実現できる。

【0061】SROは、SrおよびRuを含む酸化物であり、一般に $\text{Sr} : \text{Ru} : \text{O} = 1 : 1 : 3$ であり、疑似立方ペロブスカイト型結晶構造である。SROには、通常、酸素欠陥または過剰な酸素が存在するので、Ruに対するOの比率は、通常、 $2.7 \sim 3.3$ 程度である。

【0062】本発明において酸化物導電性薄膜に用いるSROにおける原子比 Sr / Ru を $F(\text{Sr}/\text{Ru})$ と表すと、好ましくは

$F(\text{Sr}/\text{Ru}) = 0.91 \sim 0.97$

であり、好ましくは

$$F(\text{Sr/Ru}) = 0.92 \sim 0.96$$

であり、より好ましくは

$$F(\text{Sr/Ru}) = 0.93 \sim 0.95$$

である。図3～図5に、 $F(\text{Sr/Ru})$ を変えたときのSR O薄膜の表面性の変化を示す。これらの図は、酸化物導電性薄膜のAFM像である。各図における凹凸の程度を表す濃淡スケールを、図6に示す。これらの図から、 $F(\text{Sr/Ru})$ の値が0.94付近で平坦な表面が得られることがわかる。 $F(\text{Sr/Ru})$ が小さすぎてもまた、大きすぎても薄膜の表面性が悪くなってしまう。平坦な表面を得るために $F(\text{Sr/Ru})$ を上記範囲とすることは、製造条件の制御により可能である。具体的には、後述する製造方法を用いることにより、非常に容易に、かつ安定に再現性よく $F(\text{Sr/Ru})$ を制御できる。SrおよびRuの含有率は、蛍光X線分析法により求めることができる。SR O薄膜における疑似立方ペロブスカイト構造において、Aサイト(Srサイト)の一部がBa、Caおよび希土類元素(ScおよびYを含む)の少なくとも1種により置換されていてもよく、Bサイト(Ruサイト)の一部がTiおよびZrの少なくとも1種で置換されていてもよい。これらの元素での置換により、酸化物導電性薄膜の電極としての導電率、仕事関数の制御や、バッファ結晶としての格子定数の制御が可能となり、この薄膜構造を使用するデバイスの特性最適化に利用できる。なお、SrおよびRuが置換されている場合、上記した $F(\text{Sr/Ru})$ を算出するときには、これらの置換元素をSrおよびRuに換算して考える。

【0063】酸化物導電性薄膜の厚さは、一般に好ましくは50～500nm程度であるが、電極としての導電率が損なわれない程度に、また、結晶性および表面性が損なわれない程度に薄いことが好ましい。

【0064】下地薄膜

基板と酸化物導電性薄膜との間には、下地薄膜を設けることが好ましい。下地薄膜は酸化物導電性薄膜と接して存在する。

【0065】下地薄膜は、ペロブスカイト型の結晶構造を有する。ペロブスカイト型構造は、化学式 ABO_3 で表される。ここで、AおよびBは各々陽イオンを表す。本発明では、AとしてCa、Ba、Sr、Pb、K、Na、Li、LaおよびCdから選ばれた1種以上、特にBaまたはSrが好ましく、BとしてTi、Zr、TaおよびNbから選ばれた1種以上、特にTiが好ましい。すなわち、下地薄膜はチタン酸バリウムまたはチタン酸ストロンチウムを主成分として形成されることが好ましく、特に、チタン酸バリウムにより形成されることが好ましい。

【0066】こうしたペロブスカイト型化合物における原子比A/Bは、好ましくは0.8～1.3、より好ましくは0.9～1.2である。A/Bが0.8未満では

結晶性の改善効果が望めなくなり、またA/Bが1.3を超えると均質な薄膜の形成が困難になってしまう。A/Bの組成比は、蛍光X線分析法から求めることができる。 ABO_3 におけるOの組成は、3に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものもあるので、 ABO_x において、xの値は2.7～3.3であることが好ましい。

【0067】下地薄膜は、正方晶であるときは(00

1) 単一配向、すなわち基板表面と平行にc面が単一に配向したものであることが好ましく、立方晶であるときは(100) 単一配向、すなわち基板表面と平行にa面が単一に配向したものであることが好ましく、いずれの場合でもエピタキシャル膜であることがより好ましい。また、下地薄膜とSi(100)基板との結晶方位関係は、正方晶 $[100]//\text{Si}[010]$ または立方晶 $[010]//\text{Si}[010]$ であることが好ましい。すなわち、薄膜と基板とは、面内において軸同士が平行であることが好ましい。このような積層構造は、さらにこの構造上に形成される酸化物導電性薄膜や強誘電体薄膜の結晶性を向上させて、これらを単一配向膜やエピタキシャル膜として形成するのに効果的である。下地薄膜は酸化物導電性薄膜との格子整合性が良好であるため、結晶性の高い酸化物導電性薄膜および強誘電体薄膜が得られる。

【0068】中間薄膜

基板と酸化物導電性薄膜との間には、中間薄膜が設けられることが好ましい。下地薄膜を設ける場合には、下地薄膜は、中間薄膜と酸化物導電性薄膜との間に位置することになる。中間薄膜は、酸化ジルコニウム系薄膜、またはこれと希土類酸化物系薄膜とから構成される。

【0069】酸化ジルコニウム系薄膜は、酸化ジルコニウムを主成分とするか、希土類元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウム(安定化ジルコニア)を主成分とする。この薄膜を設けることにより、その上に設けられる下地薄膜や酸化物導電性薄膜および強誘電体薄膜の剥離を防止できる。また、この薄膜は、チタン酸バリウム等からなる下地薄膜との格子整合性がよいため、結果として結晶性の高い酸化物導電性薄膜および強誘電体薄膜が得られる。

【0070】酸化ジルコニウムおよび安定化ジルコニアは、 $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ (RはScおよびYを含む希土類元素であり、 $x=0\sim0.75$ 、 $\delta=0\sim0.5$ である)で表わされる組成のものが好ましい。xおよびδについては、後述する。Rとしては、Pr、Ce、Nd、Gd、Tb、Dy、HoおよびErから選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0071】酸化ジルコニウム系薄膜は、単一の結晶配向を有していることが望ましい。これは、複数の結晶面を有する薄膜においては粒界が存在するため、その上の

下地薄膜や酸化物導電性薄膜、さらにはその上の強誘電体薄膜のエピタキシャル成長が不可能になるためである。具体的には、正方晶または単斜晶であるときは(001)単一配向膜、立方晶であるときは(100)単一配向膜であることが好ましく、いずれの場合でもエピタキシャル膜であることがより好ましい。このような良好な結晶性の酸化ジルコニウム系薄膜が形成できれば、粒界による物理量の攪乱等がなくなり、酸化ジルコニウム系薄膜上に良質の下地薄膜、酸化物導電性薄膜および強誘電体薄膜が形成できる。

【0072】Si(100)基板表面に、中間薄膜($Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$)および下地薄膜($BaTiO_3$)が順次積層されているとき、これらの結晶方位関係は、 $BaTiO_3(001) // Zr_{1-x}R_xO_2-\delta(001) // Si(100)$ 、かつ $BaTiO_3[100] // Zr_{1-x}R_xO_2-\delta[100] // Si[010]$ であることが好ましい。これは、中間薄膜および下地薄膜がいずれも正方晶である場合であるが、これらの薄膜が立方晶である場合でも、面内において軸同士が平行であることが好ましいという点では同様である。

【0073】YBCOなどの従来例からの類推では、(001)配向の $BaTiO_3$ エピタキシャル膜を得ようとする、その結晶方位関係は、 $BaTiO_3(001) // Zr_{1-x}R_xO_2-\delta(001) // Si(100)$ 、かつ $BaTiO_3[110] // Zr_{1-x}R_xO_2-\delta[100] // Si[010]$ となり、 $BaTiO_3$ の単位格子は、 $Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$ の格子に対してc面内で 45° 回転して格子の整合がとれてエピタキシャル成長すると推定される。しかし、本発明者らの実験によると、そのような結晶方位関係は構成困難であり、 $BaTiO_3(001) // Zr_{1-x}R_xO_2-\delta(001) // Si(100)$ 、かつ $BaTiO_3[100] // Zr_{1-x}R_xO_2-\delta[100] // Si[010]$ の関係で構成可能であることを見いだした。

【0074】a軸の格子定数は、 $Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$ 膜では0.52であり、 $BaTiO_3$ 膜では0.40であるが、 45° 面内で回転して格子整合する $BaTiO_3[110] // Zr_{1-x}R_xO_2-\delta[100] // Si[010]$ の関係ではミスフィットが8.4%になる。ところが、 $BaTiO_3[100] // Zr_{1-x}R_xO_2-\delta[100] // Si[010]$ では、 $BaTiO_3$ 結晶のa面と $Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$ 結晶のa面とは、回転せずにそのまま整合し、この際、 $Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$ 3格子(0.52×3=1.56[nm])に対し、 $BaTiO_3$ 4格子(0.4×4=1.60[nm])が整合する。このとき、ミスフィットは2.6%とよくマッチングする。したがって、 $BaTiO_3[100] // Zr_{1-x}R_xO_2-\delta[100] // Si[010]$ の関係を利用することにより、(001)配向のエピタキシャル $BaTiO_3$ 膜を得ることができる。

【0075】 ZrO_2 は高温から室温にかけて立方晶→正方晶→単斜晶と相転移を生じる。立方晶を安定化するために希土類元素を添加したものが、安定化ジルコニアである。 $Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$ 膜の結晶性はxの範囲に依存する。Jpn. J. Appl. Phys. 27 (8) L1404-L1405 (1988)に報告されているように、xが0.2未満である組成域では正方晶または単斜晶の結晶になる。これまで、xが0.2以上の立方晶領域では単一配向のエピタキシャル膜が得られている。ただし、xが0.75を超える領域では、立方晶ではあるが、例えば(100)単一配向は得られず、(111)配向の結晶が混入する。一方、正方晶または単斜晶となる領域では、J. Appl. Phys. 58 (6) 2407-2409 (1985)にも述べられているように、得ようとするもの以外の配向面が混入し、単一配向のエピタキシャル膜は得られていない。

【0076】したがって、結晶配向の点からは、 $Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$ においてxは0.2~0.75であることが好ましい。xのより好ましい範囲は0.2~0.50である。酸化ジルコニウム系薄膜がエピタキシャル膜であれば、その上に形成される下地薄膜、酸化物導電性薄膜および強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させやすい。

【0077】安定化ジルコニアを含む希土類元素は、Si基板の格子定数および酸化ジルコニウム系薄膜上に設けられる薄膜の格子定数と、酸化ジルコニウム系薄膜の格子定数とを好ましくマッチングさせるために、その種類および添加量が選択される。例えば、上記した格子定数0.52nmの $Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$ は、RがYであり、xが0.3のものである。Rの種類を固定したままxを変更すれば格子定数を変えることができるが、xだけの変更ではマッチングの調整可能領域が狭い。ここで、例えばYに替えてPrを用いると、格子定数を大きくすることが可能であり、下地薄膜の $BaTiO_3$ 結晶とのマッチングを最適化することができる。

【0078】なお、酸素欠陥を含まない酸化ジルコニウムは、化学式 ZrO_2 で表わされるが、希土類元素を添加した酸化ジルコニウムは、添加した希土類元素の種類、量および価数により酸素の量が増加し、 $Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$ におけるδは、通常、上記した範囲となる。

【0079】 $Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$ においてxが0.2未満である領域、特に、酸素を除く構成元素中におけるZrの比率が93mol%を超える高純度の組成域では、上述したように結晶性が良好とはならず、また、良好な表面性も得られていなかった。しかし、本発明者らが検討を重ねた結果、後述する製造方法を適用することにより、上記した単一配向、さらにはエピタキシャル成長が可能となり、表面性も良好な値が得られることがわかった。高純度の ZrO_2 膜には、以下に述べるようなメリットがある。

【0080】酸素を除く構成元素中におけるZrの比率

が高いほど、すなわち ZrO_2 の純度が高いほど絶縁抵抗も高くなり、リーク電流も小さくなることから、絶縁特性を必要とする場合には好ましい。また、金属-絶縁体-半導体構造(MIS構造)において ZrO_2 を絶縁体として用いた場合、YSZ(Y安定化ジルコニア)を絶縁体として用いた場合にみられるC-V特性のヒステリシスがなくなるので、MIS素子として界面特性が優れる。この理由としては、Si基板と酸化ジルコニウム系薄膜との間で熱膨張係数の違いにより発生する応力が ZrO_2 の相転移により緩和されることと、 ZrO_2 の酸素欠陥が少ないことが考えられる。YSZは相転移がないため応力が緩和されず、また、希土類元素を添加しているために酸素欠陥が多い。また、金属-強誘電体-金属-絶縁体-半導体構造(MFMIS構造)や、金属-強誘電体-絶縁体-半導体構造(MFIS構造)においても、絶縁体として ZrO_2 を用いた場合、IS部分のC-Vヒステリシスがなくなるので、強誘電体の分極反転によるC-Vヒステリシスが効果的に得られ、好ましい。

【0081】したがって、良好な結晶性および表面性が得られる場合には、酸化ジルコニウム系薄膜中の酸素を除く構成元素中におけるZrの比率は、好ましくは93mol%超、より好ましくは95mol%以上、さらに好ましくは98mol%以上、最も好ましくは99.5mol%以上である。酸素およびZrを除く構成元素は、通常、希土類元素やPなどである。なお、Zrの比率の上限は、現在のところ99.99mol%程度である。また、現在の高純度化技術では ZrO_2 と HfO_2 との分離は難しいので、 ZrO_2 の純度は、通常、Zr+Hfでの純度を指している。したがって、本明細書における ZrO_2 の純度は、HfとZrとを同元素とみなして算出された値であるが、 HfO_2 は本発明における酸化ジルコニウム系薄膜において ZrO_2 と全く同様に機能するため、問題はない。

【0082】なお、中間薄膜を形成する場合、中間薄膜中の酸素がSi単結晶基板の基板表面付近に拡散し、基板表面付近が浅く(例えば5nm程度以下)酸化されて SiO_2 などの酸化物層が形成されることがある。また、成膜の方法によっては、中間薄膜形成時にSi基板表面にSi酸化物層が残留する場合がある。

【0083】上記したように、中間薄膜として上記した安定化ジルコニアを用いたとき、C-V特性にヒステリシスがみられ、この点において ZrO_2 高純度膜に劣る。この場合、後述する希土類酸化物系薄膜を酸化ジルコニウム系薄膜上に積層することにより、C-V特性のヒステリシスをなくすることができる。また、希土類酸化物系薄膜を積層することにより、強誘電体薄膜との間での格子整合のマッチングがより良好となる。

【0084】希土類酸化物系薄膜は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、E

r、Tm、YbおよびLuの少なくとも1種、特に、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、HoおよびErの少なくとも1種を含有する希土類酸化物から実質的に構成されていることが好ましい。なお、2種以上の希土類元素を用いるとき、その比率は任意である。

【0085】希土類酸化物系薄膜が積層されている場合、酸化ジルコニウム系薄膜は、元素分布が均一な膜であってもよく、膜厚方向に組成が変化する傾斜構造膜であってもよい。傾斜構造膜とする場合、基板側から希土類酸化物系薄膜側にかけて、酸化ジルコニウム系薄膜中の希土類元素含有率を徐々にまたは段階的に増大させると共に、Zr含有率を徐々にまたは段階的に減少させる。このような傾斜構造膜とすることにより、酸化ジルコニウム系薄膜と希土類酸化物系薄膜との間の格子のミスフィットが小さくなるか、あるいは存在しなくなり、希土類酸化物系薄膜を高結晶性のエピタキシャル膜とすることが容易となる。

【0086】なお、希土類酸化物系薄膜を酸化ジルコニウム系薄膜の上に形成するのは、希土類酸化物系薄膜だけでは(001)単一配向や(100)単一配向の膜が形成できず、立方晶の(111)配向の膜となってしまうからである。

【0087】希土類酸化物系薄膜に添加する希土類元素は、酸化ジルコニウム系薄膜に添加する希土類元素と同一のものを用いることが好ましい。

【0088】酸化ジルコニウム系薄膜および希土類酸化物系薄膜には、特性改善のために添加物を導入してもよい。例えば、これらの薄膜にCaやMgなどのアルカリ土類元素をドーピングすると、膜のピンホールが減少し、リークを抑制することができる。また、AlおよびSiは、膜の抵抗率を向上させる効果がある。さらに、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属元素は、膜中において不純物による準位(トラップ準位)を形成することができ、この準位を利用することにより導電性の制御が可能になる。

【0089】下地薄膜および中間薄膜の結晶性、表面性および厚さ

下地薄膜および中間薄膜は、その上に形成される薄膜の結晶性を向上させるために、結晶性が良好でかつ表面が平坦であることが好ましい。

【0090】薄膜の結晶性は、XRD(X線回折)における反射ピークのロッキングカーブの半値幅や、RHEEDによる像のパターンで調べることができる。また、表面性は、RHEED像のストリーク性、およびAFMで測定した表面粗さ(十点平均粗さ)で調べることができる。

【0091】下地薄膜および中間薄膜の結晶性は、X線回折による(002)面の反射のロッキングカーブの半値幅が 1.50° 以下となるものであることが好ましい。また、下地薄膜および中間薄膜について、AFMに

21

より表面粗さ R_z (十点平均粗さ、基準長さ 500nm) を測定したとき、2nm以下であることが好ましく、0.60nm以下であることがより好ましい。なお、このような表面粗さは、各薄膜の表面の好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上の領域で実現していることが望ましい。上記表面粗さは、面積 10cm^2 の基板全面にわたって各薄膜を形成したときに、平均に分布した任意の10ヶ所以上を測定しての値である。

【0092】ロッキングカーブの半値幅および R_z の下限値は特になく、小さいほど好ましいが、現在のところ、ロッキングカーブの半値幅の下限値は0.4°程度、基準長さ500nmでの十点平均粗さ R_z の下限値は0.10nm程度である。

【0093】また、RHEED像がストリークであって、しかもシャープである場合、各薄膜の結晶性および表面平坦性が優れていることになる。

【0094】下地薄膜の厚さは用途により異なり、一般に好ましくは5~500nm、より好ましくは50~150nmであるが、結晶性および表面性が損なわれない程度に薄いことが好ましい。また、下地薄膜を絶縁層として用いる場合の厚さは、50~500nm程度であることが好ましい。

【0095】中間薄膜の厚さも用途により異なり、一般に好ましくは5~500nm、より好ましくは10~50nmであるが、結晶性、表面性を損なわない程度に薄いことが好ましい。また、中間薄膜を絶縁層として用いる場合の厚さは、50~500nm程度であることが好ましい。なお、中間薄膜を上記した2層構成とする場合、各薄膜の厚さは0.5nm以上であることが好ましく、かつ中間薄膜全体の厚さは上記範囲とすることが好ましい。

【0096】強誘電体薄膜

強誘電体薄膜は、酸化物導電性薄膜上に設けられる。下地である酸化物導電性薄膜は、Si基板上に形成されているにもかかわらず表面の平坦性が良好であるため、厚い強誘電体薄膜はもちろん、薄い強誘電体薄膜であっても、強誘電体薄膜表面の分子レベルの平坦性を実現することができる。

【0097】酸化物導電性薄膜上に形成される強誘電体薄膜は、転位の発生によるミスフィット緩和が起こりにくいので、圧縮応力を蓄積することができる。したがって、形成時に蓄積される圧縮応力を、冷却の際のSi単結晶基板の影響をキャンセルできるような適当な値とすることができ、Si基板上において室温で実質的に無応力状態の強誘電体薄膜、引っ張り応力の小さい強誘電体薄膜、または室温で圧縮応力が生じている強誘電体薄膜を実現できる。このため、本発明ではPZT薄膜を、Si単結晶基板上であっても(001)配向結晶と(100)配向結晶との混在膜ではなく、(001)配向のエピタキシャル膜として形成することが可能となる。さら

22

に応力を制御したことで、優れた強誘電性、たとえば高い残留分極を有する強誘電体薄膜が得られる。

【0098】強誘電体薄膜に用いる材料は特に限定されず、強誘電性を有するものから適宜選択すればよいが、例えば以下の材料が好適である。

【0099】(A)ペロブスカイト型材料： BaTiO_3 ； PbTiO_3 、希土類元素含有チタン酸鉛、PZT（ジルコンチタン酸鉛）、PLZT（ジルコンチタン酸ランタン鉛）等のPb系ペロブスカイト化合物；Bi系ペロブスカイト化合物など。以上のような単純、複合、層状の各種ペロブスカイト化合物。

【0100】(B)タングステンブロンズ型材料：SBN（ニオブ酸ストロンチウムバリウム）、PBN（ニオブ酸鉛バリウム）等のタングステンブロンズ型酸化物など。

【0101】以下、これらの強誘電体材料について説明する。

【0102】(A)ペロブスカイト型材料のうち、 BaTiO_3 や、 PbTiO_3 等の鉛系ペロブスカイト化合物などは、一般に化学式 ABO_3 で表される。ここで、AおよびBは各々陽イオンを表す。AはCa、Ba、Sr、Pb、K、Na、Li、LaおよびCdから選ばれた1種以上であることが好ましく、BはTi、Zr、TaおよびNbから選ばれた1種以上であることが好ましい。本発明では、これらのうちから、使用温度において強誘電性を示すものを目的に応じて適宜選択して用いればよい。

【0103】こうしたペロブスカイト型化合物における比率A/Bは、好ましくは0.8~1.3であり、より好ましくは0.9~1.2である。

【0104】A/Bをこのような範囲にすることによって、誘電体の絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、誘電体特性または強誘電特性を改善することができる。これに対し、A/Bが0.8未満では結晶性の改善効果が望めなくなり、またA/Bが1.3を超えると均質な薄膜の形成が困難になってしまう。このようなA/Bは、成膜条件を制御することによって実現する。

【0105】なお、本明細書では、 PbTiO_3 などのように ABO_x におけるOの比率xをすべて3として表示してあるが、xは3に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものがあるので、 ABO_x において、xの値は、通常、2.7~3.3程度である。なお、A/Bは、蛍光X線分析法から求めることができる。

【0106】本発明で用いる ABO_3 型のペロブスカイト化合物としては、 $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ 、 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ 、 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ 、 $\text{A}_x\text{B}_{0.67}\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}'^{0.67}\text{B}''^{0.33})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}'^{0.33}\text{B}''^{0.67})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}^{3+}_{0.5}\text{B}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}^{2+}_{0.5}\text{B}^{6+}_{0.5})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}^{1+}_{0.5}\text{B}^{7+}_{0.5})\text{O}_3$ 、

23

$A^{3+}(B^{2+}_{0.5}B^{4+}_{0.5})O_3$ 、 $A(B^{1+}_{0.25}B^{5+}_{0.75})O_3$ 、 $A(B^{3+}_{0.5}B^{4+}_{0.5})O_{2.75}$ 、 $A(B^{2+}_{0.5}B^{5+}_{0.5})O_{2.75}$ 等のいずれであってもよい。

【0107】具体的には、PZT、PLZT等のPb系ペロブスカイト化合物、 $CaTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $BiFeO_3$ 、 $NaTaO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CdTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 、およびこれらの固溶体等である。

【0108】なお、上記PZTは、 $PbZrO_3-PbTiO_3$ 系の固溶体である。また、上記PLZTは、PZTにLaがドーパされた化合物であり、 ABO_3 の表記に従えば、例えば $(Pb_{0.89}~0.91La_{0.11}~0.09)(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ のように表される。

【0109】また、層状ペロブスカイト化合物のうちBi系層状化合物は、一般に式 $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表わされる。上記式において、mは1~5の整数、Aは、Bi、Ca、Sr、Ba、Pbおよび希土類元素(ScおよびYを含む)のいずれかであり、Bは、Ti、TaおよびNbのいずれかである。具体的には、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ 、 $SrBi_2Nb_2O_9$ などが挙げられる。本発明では、これらの化合物のいずれを用いてもよく、これらの固溶体を用いてもよい。

【0110】本発明に用いることが好ましいペロブスカイト型化合物は、チタン酸塩ないしチタン酸塩含有ペロブスカイト型化合物、例えば $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、PLZT、PZT、 $CaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、希土類元素含有チタン酸鉛等である。希土類含有チタン酸鉛としては、R(Rは、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Ho、Yb、Y、Sm、Gd、ErおよびLaから選択された少なくとも1種の希土類元素)、Pb、TiならびにOを含有するものが好ましい。これらのうちでは、PLZT、PZT、 $PbTiO_3$ 、希土類元素含有チタン酸鉛がより好ましい。特にPZTは、自発分極、誘電率、キュリー点の点でメモリに好適である。そして、本発明では、従来は不可能であったPZTのエピタキシャル膜化を実現できる。エピタキシャル膜化により、単一配向ではない従来のPZT薄膜で問題であったリークや、分極反転による疲労特性の悪さが改善でき、PZT本来の高特性を利用できる。

【0111】希土類元素含有チタン酸鉛としては、原子比率が

$$(Pb+R)/Ti=0.8\sim1.3、$$

$$Pb/(Pb+R)=0.5\sim0.99$$

の範囲、特に、

$$(Pb+R)/Ti=0.9\sim1.2、$$

$$Pb/(Pb+R)=0.7\sim0.97$$

の範囲にある組成のものを用いることが好ましい。この組成の希土類元素含有チタン酸鉛は、特願平8-186625号に開示されている。希土類元素を上記比率でPbTiO₃に添加することにより、Ecを低下させるこ

24

とができ、しかも、それに伴う残留分極値Prの減少を抑えることが可能となる。また、上記組成では、半導体化を生じさせにくい希土類元素を添加するので、リークのより少ない強誘電体薄膜が実現する。また、本発明者らは、添加する希土類元素の種類と量とが、分極反転の疲労特性に影響していることをつきとめた。上記組成では、希土類元素の種類と量とを最適なものとしてあるので、繰り返し特性に優れた強誘電体薄膜が実現する。

【0112】Rは、PbTiO₃材で構成される基本ペロブスカイトのAサイトに位置するPbと置換し、結晶を変形させる。PbTiO₃は、正方晶型のペロブスカイト構造であり、c軸方向に分極軸を持つ。R置換による結晶変形は、a軸とc軸との比を減少させるので、わずかに自発分極を減少させるが、分極反転に必要とされる電圧(Ec)を低下させることができる。一方、R以外の希土類元素、例えば、Ceでは、PbTiO₃のBサイトに位置する元素と置換するので、結晶の変形が効果的に行えず、自発分極が極端に低下するためデバイス応用に好ましくない。

【0113】希土類元素含有チタン酸鉛において、 $(Pb+R)/Ti$ が小さすぎると結晶性の改善効果が望めなくなり、 $(Pb+R)/Ti$ が大きすぎると均質な薄膜の形成が困難になってしまう。また、 $(Pb+R)/Ti$ を上記範囲とすることにより、良好な誘電特性が得られる。 $Pb/(Pb+R)$ が小さすぎると、自発分極が小さくなってしまいと同時に誘電率も1000以上と大きくなってしまい。一方、 $Pb/(Pb+R)$ が大きすぎると、希土類元素の添加効果、すなわちEcの低下効果が不十分となる。 $Pb/(Pb+R)$ を上記範囲とすることは、強誘電体薄膜の形成条件を後述するように制御することによって容易に実現できる。Pb、TiおよびRの含有率は、蛍光X線分析法により求めることができる。

【0114】チタン酸鉛は、一般にPb:Ti:O=1:1:3であるが、本発明では添加するRの種類および量によって酸素の比率は異なり、O/Tiは、通常、2.7~3.3程度である。

【0115】なお、希土類元素含有チタン酸鉛では、Tiの60原子%以下がZr、Nb、Ta、HfおよびCeの少なくとも1種で置換されていてもよい。

【0116】(B)タングステンブロンズ型材料としては、強誘電体材料集のLandoit-Borenstein. Vol. 16記載のタングステンブロンズ型材料が好ましい。具体的には、 $(Ba, Sr)Nb_2O_6$ 、 $(Ba, Pb)Nb_2O_6$ 、 $PbNb_2O_6$ 、 $PbTa_2O_6$ 、 $BaTa_2O_6$ 、 $PbNb_4O_{11}$ 、 $PbNb_2O_6$ 、 $SrNb_2O_6$ 、 $BaNb_2O_6$ 等やこれらの固溶体が好ましく、特に、SBN[$(Ba, Sr)Nb_2O_6$]やPBN[$(Ba, Pb)Nb_2O_6$]が好ましい。

【0117】強誘電体薄膜は、分極軸が基板面と垂直方

向に配向した結晶化膜であることが望ましいが、本発明ではSi基板上に高品質の酸化物導電性薄膜を形成し、この酸化物導電性薄膜の応力効果を利用して、その上に形成する強誘電体薄膜をエピタキシャル膜とできるため、極めて優れた強誘電体特性が実現する。具体的には、ペロブスカイト型材料では(001)配向のエピタキシャル膜とすることが可能であり、タングステンブロンズ型材料では(001)配向のエピタキシャル膜とすることが可能である。

【0118】ペロブスカイト型材料から構成される強誘電体薄膜は、Si(100)表面を有する基板上に、前述した各薄膜を介して形成される。強誘電体薄膜とSi基板との好ましい結晶軸方位関係は、以下の通りである。なお、Siは立方晶である。強誘電体薄膜が(001)単一配向である場合、強誘電体[100]//Si[010]である。すなわち、強誘電体薄膜とSi基板とは、面内に存在する軸同士も平行であることが好ましい。

【0119】タングステンブロンズ型材料から構成される強誘電体薄膜を形成する際にも、Si(100)表面を有する基板を用いることが好ましい。この場合の強誘電体薄膜とSi基板との好ましい結晶軸方位関係は、強誘電体[100]//Si[010]である。

【0120】強誘電体薄膜に用いられる強誘電体材料は、以下に説明する条件を満足することが好ましい。

【0121】強誘電体薄膜は、下地である酸化物導電性薄膜との間の結晶格子のミスフィットにより、形成時の温度において圧縮応力が蓄積されていることが好ましい。このためには、強誘電体薄膜形成時の温度において、強誘電体材料(バルク体)のa軸格子定数 a_F と、Si単結晶基板上に形成された酸化物導電性薄膜の面内の格子定数 a_S との関係が、

$$1 < a_F / a_S \leq 1.04$$

であることが好ましい。 a_F / a_S が1以下であると、圧縮応力の蓄積ができない。一方、 a_F / a_S が大きすぎると、強誘電体薄膜のエピタキシャル成長が不可能となるか、エピタキシャル成長が可能であったとしても、ミスフィットが大きすぎるために転位が生じやすく、強誘電体薄膜に応力を蓄積することが困難となる。

【0122】酸化物導電性薄膜の組成を $SrRuO_3$ とし、かつ、後述する形成方法を用いた場合、 a_S は0.3966nmとなる。このとき、 a_F の好ましい範囲は、 $0.3966\text{nm} < a_F \leq 0.4124\text{nm}$ となる。この場合には、強誘電体材料としてPZTを用いることが好ましい。PZTは、 $PbTiO_3$ と $PbZrO_3$ との固溶体であり、強誘電体薄膜形成時の温度において、両者は共に立方晶であって、 $PbTiO_3$ の格子定数は0.3968nm、 $PbZrO_3$ の格子定数は0.4169nmである。したがって、PZTの a_F は、ZrとTiとの比に応じて0.3968nmから0.41

69nmまでの間で変化することになる。上記した a_F / a_S の好ましい範囲を満足するPZTの組成は、PZTを $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ で表したとき、 $0.23 \leq x \leq 1.00$

となる。 $x=1$ のときは、 $PbTiO_3$ である。

【0123】なお、 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ において x が約0.4以下であると、バルク体では菱面体晶となり、分極軸は<111>方向に生じる。しかし、エピタキシャル薄膜の場合には菱面体晶とはならず、立方晶または正方晶となり、Si単結晶基板表面に垂直な分極軸を有する薄膜となる。すなわち、本発明により実現するPZTエピタキシャル膜は、バルク体とは異なった結晶型となって分極軸が基板表面に垂直となるので、各種デバイスに適用する際に有利である。

【0124】上記説明では、 $SrRuO_3$ とPZTとの組み合わせを例に挙げたが、前述したように、 $SrRuO_3$ のSrサイトおよび/またはRuサイトの一部を置換することにより格子定数を変えることができるので、希土類元素含有チタン酸鉛など、PZT以外の強誘電体材料についても圧縮応力の蓄積が可能である。

【0125】このように、成膜時のミスフィットを利用して圧縮応力を蓄積した強誘電体薄膜では、冷却時にSi単結晶基板との間の熱膨張係数の違いによって生じる引っ張り応力をキャンセルできるので、自発分極の劣化を抑えることができる。また、ドメイン構造の発生や欠陥の発生を抑えることができ、(001)単一配向のエピタキシャル膜であって、分極軸がSi単結晶基板表面に垂直な強誘電体薄膜を得ることができる。

【0126】強誘電体薄膜の厚さは、300nm以下であることが望ましく、好ましくは150nm以下、より好ましくは100nm以下、さらに好ましくは75nm以下、最も好ましくは50nm以下である。室温において優れた強誘電体特性を得るためには、強誘電体薄膜形成時に膜面内において圧縮応力が生じていることが好ましい。この圧縮応力は、ミスフィットを膜の弾性歪みで吸収することにより生じさせることができる。強誘電体薄膜が厚すぎると、エピタキシャル成長時にミスフィットを弾性歪みで吸収できず、転位による歪み吸収が行われるようになり、膜面内の二次元圧縮応力を効果的に生じさせることができなくなる。しかしながら、本発明では、高品質の酸化物導電性薄膜を用いているため、比較的厚い領域においてもミスフィットを転位ではなく膜の弾性歪みで吸収することができる。ただし、より大きな圧縮応力を生じさせるためには強誘電体薄膜が薄いほうがよい。しかし、強誘電性は結晶格子の骨格と原子の配置とに依存して発現するため、厚さは最低でも2nm(5格子分)、好ましくは5nmは必要と考えられる。

【0127】強誘電体薄膜表面を上記と同様にAFMにより測定したとき、基準長さ5000nmでのR_zは、好ましくは10nm以下、より好ましくは5nm以下である。

このような表面粗さは、強誘電体薄膜の表面の好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上の領域で実現していることが望ましい。上記表面粗さは、面積10cm²の基板全面にわたって薄膜を形成したときに、平均に分布した任意の10ヶ所以上を測定しての値である。R_zの下限値は特になく、小さいほど好ましい。強誘電体薄膜によりメモリを構成したとき、メモリの容量はビットの数に比例するので、大容量メモリとするためには単位面積当たりのビット数を増やす必要がある。強誘電体薄膜の表面性が良好であると、ビット面積を小さくしても記録が可能になるので、表面性向上は単位面積当たりのビット数を増やす点で効果的である。現在のところ上記R_zの下限値は、1nm程度である。

【0128】電子デバイス

本発明の膜構造体は、半導体プロセスにより加工して、キャパシタおよびFETのゲートとして構成され、MFIS構造の不揮発性メモリや赤外線センサなどの電子デバイスとすることができる。また、光変調器、光スイッチ、OEICなどにも適用することができ、さらに、超電導体薄膜を利用したSQUID、ジョセフソン素子、超電導トランジスタ、電磁波センサー、超電導配線LSIなどにも適用することができる。また、現在の半導体素子に適用して、SOIデバイス、LSIの配線などに利用することもできる。

【0129】記録媒体

本発明の膜構造体は、AFMやSTM（走査型トンネル顕微鏡）などのプローブにより情報を記録する記録媒体にも適用することができる。AFM等のプローブにより強誘電体に記録を行う方法は、例えば、Appl. Phys. Lett. 68, 2358 (1996)に記載されている。記録に際しては、まず、AFM等のプローブにより強誘電体薄膜に電圧を印加し、プローブされた領域だけ分極を反転させる。分極反転された領域が記録ビットとなり、情報を担持することになる。情報の読み出しには、強誘電体の圧電効果、焦電効果、電気光学効果、分極反転時の電流検出などが利用される。具体的には、例えば、高周波バイアス電圧を記録媒体とプローブとに印加し、プローブにより走査する。このとき、強誘電体薄膜の圧電効果により記録媒体表面が変形する。記録ビット領域と未記録領域とでは分極方向が逆であるため圧電効果が異なる。このため、記録媒体表面には記録ビットの存在に応じた変形が現われ、この変形をプローブで検知することにより、記録ビットを識別することができる。記録ビットを消去する場合は、記録時とは逆極性のパルス電圧を印加して分極を反転すればよい。

【0130】なお、このような記録再生方法が適用される本発明の膜構造体は、記録再生時には強誘電体薄膜に電界を印加する必要があるため、FMIS構造のものである。本発明では、酸化物導電性薄膜を下部電極として

機能させる。

【0131】AFMやSTMは、原子レベルの分解能を有する。また、強誘電体は分極反転速度が100ns以下と高速であり、かつ記録ビットを10nmφ以下の寸法で形成することが可能であるため、例えば10⁶メガビット/cm²以上の高密度メモリの実現が期待される。本発明では、表面性が極めて良好でかつ強誘電性に優れる強誘電体薄膜が得られるため、このような高密度メモリが実現可能である。

10 【0132】酸化物導電性薄膜の形成方法

次に、本発明の膜構造体中の酸化物導電性薄膜の形成方法について詳細に説明する。

【0133】図7に示す蒸着装置1は、真空ポンプPが設けられた真空槽1aを有し、この真空槽1a内には、下部に基板2を保持するホルダ3が配置されている。このホルダ3は、回転軸4を介してモータ5に接続されており、このモータ5によって回転され、基板2をその面内で回転させることができるようになっている。上記ホルダ3は、基板2を加熱するヒータ6を内蔵している。

20 【0134】蒸着装置1は、酸化性ガス供給装置7を備えており、この酸化性ガス供給装置7の酸化性ガス供給口8は、上記ホルダ3の直ぐ下方に配置されている。これによって、酸化性ガスは基板2近傍でその分圧が高くなる。ホルダ3のさらに下方には、Sr蒸発部である第1蒸発部9、Ru蒸発部である第2蒸発部10が配置されている。これら各蒸発部には、それぞれの蒸発源の他に、蒸発のためのエネルギーを供給するエネルギー供給装置（電子線発生装置、抵抗加熱装置等）が配置されている。

30 【0135】まず、上記ホルダに基板をセットする。基板には、表面がSi(100)面であるもの、好ましくはSi単結晶を用いる。また、このような基板の表面に、前記した中間薄膜、下地薄膜などを形成したものを基板として用いることも好ましい。

【0136】この製造方法では、均質な酸化物導電性薄膜を大面積基板、例えば10cm²以上の面積を持つ基板上に形成することができる。これにより、酸化物導電性薄膜を有する電子デバイスや記録媒体を、従来に比べて極めて安価なものとすることができる。なお、基板の面積の上限は特にないが、現状では400cm²程度である。現状の半導体プロセスは2～8インチのSiウエハー、特に6インチタイプのウエハーを用いたものが主流であるが、本発明はこれに対応が可能である。また、ウエハー全面ではなく、部分的にマスク等で選択して酸化物導電性薄膜を形成することも可能である。

【0137】次に、基板を真空中で加熱し、SrおよびRuと酸化性ガスとを基板表面に供給することにより、酸化物導電性薄膜を形成していく。

50 【0138】加熱温度は、800～1100℃、好ましくは850～1050℃、特に900～1000℃とす

ることが好ましい。

【0139】上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、 NO_2 、ラジカル酸素等を用いることができる。以下、酸化性ガスとして酸素ガスを用いる場合について具体的に説明する。

【0140】まず、真空ポンプで継続的に真空槽内を排気しながら、酸素ガスを真空槽内に継続的に供給する。基板近傍における酸素ガス分圧は、 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{Torr}$ 程度であることが好ましい。酸素ガス分圧の上限を 10^{-1}Torr としたのは、真空槽内にある蒸発源中の金属を劣化させることなく、かつその蒸発速度を一定に保つためである。真空槽に酸素ガスを導入するに際しては、基板の表面にその近傍からガスを噴射し、基板近傍に酸素ガス分圧の高い領域をつくることが好ましい。これにより、少ないガス導入量で基板上での反応をより促進させることができる。このとき真空槽内は継続的に排気されているので、真空槽のほとんどの部分は $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{Torr}$ 程度の低い圧力になっている。酸素ガスの供給量は、好ましくは $2 \sim 50 \text{cc/分}$ 、より好ましくは $5 \sim 25 \text{cc/分}$ である。酸素ガスの最適供給量は、真空槽の容積、ポンプの排気速度その他の要因により決まるので、あらかじめ適当な供給量を求めておく。

【0141】各蒸発源は、電子ビーム等で加熱して蒸発させ、基板に供給する。成膜速度は、好ましくは $0.05 \sim 1.00 \text{nm/s}$ 、より好ましくは $0.100 \sim 0.500 \text{nm/s}$ である。成膜速度が遅すぎると成膜速度を一定に保つことが難しくなり、膜が不均質になりやすい。一方、成膜速度が速すぎると、形成される薄膜の結晶性が悪くなり、表面に凹凸が生じてしまう。

【0142】SRO薄膜は、上述したように Sr/Ru = 0.94付近の組成において、表面性、結晶性ともに優れたものとなる。好ましい組成範囲のSRO薄膜を形成するためには、蒸発源から供給する Sr と Ru との原子比を $E(\text{Sr/Ru})$ と表したとき、好ましくは

$$E(\text{Sr/Ru}) = 0.75 \sim 0.95$$

とし、より好ましくは

$$E(\text{Sr/Ru}) = 0.75 \sim 0.93$$

とし、さらに好ましくは

$$E(\text{Sr/Ru}) = 0.80 \sim 0.90$$

とする。図8に、本発明者らの測定による、 $E(\text{Sr/Ru})$ と、そのとき形成されるSRO薄膜中の Sr と Ru との原子比 $F(\text{Sr/Ru})$ との関係を示す。図8から、 $E(\text{Sr/Ru})$ が $0.75 \sim 0.95$ の範囲において、 $E(\text{Sr/Ru})$ の変化に対し $F(\text{Sr/Ru})$ の依存性が全くみられないことがわかる。このときの $F(\text{Sr/Ru})$ は約0.94であり、上述したようにこの組成では、表面性、結晶性ともに優れたSRO薄膜となる。すなわち、SROは、安定して好ましい組成の薄膜が得られる点でも好ましい。蒸着の際には、過剰な Ru 、 RuO_x 、あるいは結晶構造に組み込まれない Ru 、 RuO_x が基板表面で再蒸発し、基板上

にはペロブスカイト構造のSRO薄膜だけが成長することになる。ただし、 $E(\text{Sr/Ru})$ が大きすぎると、膜中に Ru を十分に供給することが困難となり、膜中の Sr/Ru の比率が高くなりすぎて結晶性の高いペロブスカイト構造とならず、膜表面の平坦性も不十分となる。一方、 $E(\text{Sr/Ru})$ が小さすぎると、膜中の Sr/Ru の比率が低くなりすぎて、ペロブスカイト相の他に Ru リッチ相が出現して表面に析出し、膜表面の凹凸が大きくなってしまう。

【0143】以上説明したように、 Sr および Ru を蒸発源として、蒸着条件を所定範囲に設定することにより、 Ru の過不足のないSRO結晶を基板上に自己整合的に成長させることができる。このときのSRO薄膜中の原子比 Sr/Ru は約0.94であり、この組成付近では、分子レベルで平坦な膜表面が得られる。この方法は、分子レベルの平坦性を有するSRO結晶薄膜を製造する画期的な方法であり、結晶性、表面性の極めて高いSRO薄膜が得られる方法である。

【0144】成膜面積が 10cm^2 程度以上である場合、例えば直径2インチの基板の表面に成膜するときには、図7に示すように基板を回転させ、酸化性ガスを基板表面の全域に万遍なく供給することにより、成膜領域全域で酸化反応を促進させることができる。これにより、大面積でしかも均質な膜の形成が可能となる。このとき、基板の回転数は 10rpm 以上であることが望ましい。回転数が低いと、基板面内で膜厚の分布が生じやすい。基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上 120rpm 程度となる。

【0145】以上、酸化物導電性薄膜の製造方法の詳細を説明したが、この製造方法は、従来の真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などとの比較において特に明確なように、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件下で実施しうるため、再現性よく完全性が高い目的物を大面積で得るのに適している。

【0146】さらに、この方法においてMBE装置を用いても、全く同様にして目的とする薄膜を得ることができる。

【0147】膜構造体の製造方法

次に、膜構造体の酸化物導電性薄膜以外の構成要素の製造方法について説明する。

【0148】下地薄膜、中間薄膜および強誘電体薄膜の形成方法は特に限定されず、 Si 基板上にこれらを単一配向膜やエピタキシャル膜として形成可能な方法であればよいが、好ましくは蒸着法、特に、特願平7-219850号、特願平7-240607号、特願平8-186625号等に開示されている蒸着法を用いることが好ましい。

【0149】基板表面処理

Si 単結晶基板を用いる場合、中間薄膜の形成前に基板

に表面処理を施すことが好ましい。以下に、表面処理の必要性について説明する。

【0150】結晶表面の数原子層における表面構造は、バルク（3次元的な大きな結晶）の結晶構造を切断したときに考えられる仮想的な表面の原子配列構造とは一般に異なる。これは、片側の結晶がなくなることにより表面に現れた原子の周囲の状況が変化し、これに対応してエネルギーのより低い安定な状態になろうとするからである。その構造変化は、主として、原子位置の緩和に留まる場合と、原子の組み換えが生じ、再配列構造を形成する場合とがある。前者はほとんどの結晶表面で存在する。後者は一般に表面に超格子構造を形成する。バルクの表面構造の単位ベクトルの大きさを a 、 b とするとき、 ma 、 nb の大きさの超格子構造が生じた場合、これを $m \times n$ 構造とよぶ。

【0151】Si 基板上に酸化物薄膜をエピタキシャル成長させるためには、Si 基板表面の構造が安定で、かつ Si 基板表面が、その結晶構造情報を、成長させる酸化物薄膜へ伝える役割を果たさなければならない。バルク結晶構造を切断したときに考えられる原子配列構造は 1×1 構造なので、酸化物薄膜をエピタキシャル成長させるための基板の表面構造は、安定な 1×1 構造であることが必要である。

【0152】しかし、清浄化された Si (100) の表面は、後述するように、 1×2 または 2×1 構造となり、Si (111) の表面は、 7×7 または 2×8 構造の大きな単位メッシュをもつ複雑な超構造となってしまうため、好ましくない。

【0153】また、これらの清浄化された Si 表面は、反応性に富み、特に、酸化物薄膜をエピタキシャル形成する温度（ 700°C 以上）では、真空中の残留ガス、とくに炭化水素と反応をおこし、表面に SiC が形成されることにより基板表面が汚染され、表面結晶が乱れる。したがって、酸化物薄膜の形成に際しては、反応性に富んだ Si 表面を保護する必要がある。

【0154】このようなことから、Si 単結晶基板に、以下の方法で表面処理を施すことが好ましい。

【0155】この方法では、まず、表面が清浄化された Si 単結晶基板を、図 7 に示すホルダにセットして真空槽中に配置し、酸化性ガスを導入しつつ加熱して、基板表面に Si 酸化物層を形成する。酸化性ガスには、上記各種酸化性ガスをいれればよいが、空気をいれてもよい。Si 酸化物層は、基板表面を再配列、汚染などから保護するためのものである。Si 酸化物層の厚さは、 $0.2 \sim 10 \text{ nm}$ 程度とすることが好ましい。厚さが 0.2 nm 未満であると、Si 表面の保護が不完全となる。上限を 10 nm とした理由は、後述する。

【0156】上記加熱は、 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度に、 $0 \sim 10$ 分間程度保持して行う。このとき、昇温速度は、 $30 \sim 70^\circ\text{C}/\text{分}$ 程度とする。温度が高すぎたり、

昇温速度が速すぎたりすると、Si 酸化物層の形成が不十分になり、逆に、温度が低すぎたり、保持時間が長すぎると、Si 酸化物層が厚くなりすぎてしまう。

【0157】酸化性ガスの導入は、例えば酸化性ガスとして酸素を用いる場合、真空槽内を当初 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 程度の真空にし、酸素ガスの導入により、少なくとも基板近傍の雰囲気中の酸素分圧が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ となるようにして行うことが好ましい。

【0158】上記工程後、真空中で加熱する。基板表面の Si 結晶は Si 酸化物層により保護されているので、残留ガスである炭化水素と反応して SiC が形成されるなどの汚染が発生しない。加熱温度は、 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、特に $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。 600°C 未満であると、Si 単結晶基板表面に 1×1 構造が得られない。 1200°C を超えると、Si 酸化物層による Si 結晶の保護が十分ではなくなり、Si 単結晶基板の結晶性が乱れてしまう。

【0159】次いで、Zr および酸化性ガスか、Zr、希土類元素（Sc および Y を含む）および酸化性ガスを、基板表面に供給する。この過程で、Zr 等の金属は前工程で形成した Si 酸化物層を選元し、除去することになる。同時に露出した Si 結晶表面に Zr および酸素、または Zr、希土類元素および酸素により、 1×1 の表面構造が形成される。

【0160】表面構造は、RHEED による像のパターンで調べることができる。例えば、好ましい構造である 1×1 の表面構造の場合、電子線入射方向が $[110]$ で図 9 (a) に示すような 1 倍周期 C1 の完全なストリークパターンとなり、入射方向を $[1-10]$ にしても全く同じパターンとなる。一方、Si 単結晶清浄表面は、たとえば (100) 面の場合 1×2 または 2×1 であるか、 1×2 と 2×1 とが混在している表面構造となる。このような場合には、RHEED のパターンは、電子線の入射方向 $[110]$ または $[1-10]$ のいずれか、または両方で、図 9 (b) に示すような 1 倍周期 C1 と 2 倍周期 C2 とを持つパターンになる。 1×1 の表面構造においては、上記 RHEED のパターンでみて、入射方向が $[110]$ および $[1-10]$ の両方で、2 倍周期 C2 が見られない。

【0161】なお、Si (100) 清浄表面も 1×1 構造を示す場合があり、われわれの実験でも何度か観察された。しかし、 1×1 を示す条件は不明確であり、安定に再現性よく 1×1 を Si 清浄面で得ることは、現状では不可能である。 1×2 、 2×1 、 1×1 いずれの構造の場合であっても、Si 清浄面は真空中、高温で汚染されやすく、特に残留ガス中に含まれる炭化水素と反応して SiC が形成されて、基板表面の結晶が乱れやすい。

【0162】Zr、または Zr および希土類元素は、これらを酸化性雰囲気中で蒸着して酸化物膜を形成したと

きの膜厚が0.3～10nm、特に3～7nm程度となるように供給することが好ましい。このような供給量の表示を、以下、酸化物換算での供給量という。酸化物換算での供給量が0.3nm未満では、Si酸化物の還元効果が十分に発揮できず、10nmを超えると表面に原子レベルの凹凸が発生しやすくなり、表面の結晶の配列が凹凸により1×1構造でなくなることがある。上記Si酸化物層の厚さの上限の好ましい値を10nmとした理由は、10nmを超えると、上記のように金属を供給してもSi酸化物層を十分に還元できなくなる可能性がでてくるからである。

【0163】酸化性ガスとして酸素を用いる場合は、2～50cc/分程度供給することが好ましい。酸化性ガスの最適供給量は、真空槽の容積、ポンプの排気速度、その他の要因で決まるので、あらかじめ最適な供給量を求めておく。

【0164】中間薄膜の形成

中間薄膜のうち酸化ジルコニウム系薄膜は、本出願人がすでに特願平7-93024号において提案した方法で形成することが好ましい。

【0165】薄膜の形成にあたっては、まず、基板を加熱する。成膜時における加熱温度は酸化ジルコニウムの結晶化のために400℃以上であることが望ましく、750℃以上であれば結晶性に優れた膜が得られ、特に分子レベルの表面平坦性を得るためには850℃以上であることが好ましい。なお、単結晶基板の加熱温度の上限は、1300℃程度である。

【0166】次いで、Zrを電子ビーム等で加熱して蒸発させ、基板表面に供給すると共に、酸化性ガスおよび必要に応じ希土類元素を基板表面に供給して、酸化ジルコニウム系薄膜を形成する。成膜速度は、好ましくは0.05～1.00nm/s、より好ましくは0.100～0.500nm/sとする。成膜速度が遅すぎると成膜速度を一定に保つことが難しくなり、一方、成膜速度が速すぎると、形成される薄膜の結晶性が悪くなり、表面に凹凸が生じてしまう。

【0167】なお、酸化性ガスの種類、その供給量、基板近傍の酸素分圧、基板の回転等の各種条件については、上記した酸化物導電性薄膜形成の場合と同様である。

【0168】酸化ジルコニウム系薄膜の上に希土類酸化物系薄膜を積層する場合、蒸発源として希土類元素だけを用いればよい。このときの酸化性ガスの導入条件や基板の温度条件等は、酸化ジルコニウム系薄膜の場合と同様とすればよい。両薄膜において同一の希土類元素を使用する場合には、酸化ジルコニウム系薄膜が所定の厚さに形成されたときにZrの供給を停止し、希土類元素だけを引き続いて供給することにより、連続して希土類酸化物系薄膜を形成することができる。また、酸化ジルコニウム系薄膜を傾斜構造とする場合には、Zrの供給量

を徐々に減らし、最後にはゼロとして、希土類酸化物系薄膜の形成に移行すればよい。

【0169】下地薄膜

中間薄膜上に下地薄膜としてBaTiO₃膜を形成する場合について説明する。

【0170】中間薄膜成膜後、加熱および酸化性ガスの導入を続けながら、BaおよびTiを基板表面に供給する。供給量は、Ba:Ti=1:1となるようにすることが好ましい。成膜時の蒸着基板の温度および成膜初期のBa/Ti供給量比は、BaTiO₃膜の配向性に影響を及ぼす。BaTiO₃膜、中間薄膜(Zr_{1-x}R_xO_{2-δ})およびSi(100)基板の結晶方位関係が、前述した好ましい関係、すなわち、BaTiO₃(001)//Zr_{1-x}R_xO_{2-δ}(001)//Si(100)、かつBaTiO₃[100]//Zr_{1-x}R_xO_{2-δ}[100]//Si[010]となるようにするためには、BaTiO₃成膜時における加熱温度は800～1300℃、好ましくは900～1200℃が望ましい。また、成長初期のBa/Ti供給量比は、1～0、好ましくは1～0.8とすることが望ましい。すなわち、成長初期にはTi過剰にすることが好ましい。なお、Ba/Ti供給量比が0であるとは、成長初期にはTiのみの供給であってもよいことを示す。加熱温度が高すぎると、中間薄膜との間で相互拡散が生じ、結晶性が低下してしまう。一方、加熱温度が低すぎたり、成長初期のBa/Ti比が適切でなかったりすると、形成されるBaTiO₃膜が目的とする(001)配向ではなく(110)配向になるか、または(001)配向BaTiO₃膜に(110)配向結晶が混在してしまう。成長初期には、供給されたBaが下地の酸化ジルコニウム系薄膜と反応して、目的の配向を有するBaTiO₃が得られにくい。成長初期にTi過剰とするのは、Baと酸化ジルコニウムとの反応を避けるためである。なお、ここでいう成長初期とは、膜厚が1nm程度以下である範囲内である。

【0171】下地薄膜形成時の成膜速度、酸化性ガスの種類、その供給量、基板近傍の酸素分圧、基板の回転等の各種条件については、上記した酸化ジルコニウム系薄膜形成の場合と同様である。

【0172】中間薄膜や下地薄膜の上記形成方法は、上記した酸化物導電性薄膜の場合と同様に、従来の真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などとの比較において特に明確なように、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件下で実施するため、再現性よく完全性が高い目的物を大面積で得るのに好適である。上記方法においてMBE装置を用いても、全く同様にして目的とする薄膜を得ることができる。

【0173】強誘電体薄膜

強誘電体薄膜の形成方法は特に限定されないが、好まし

くは蒸着法を用いる。以下、形成方法の具体例として、強誘電体材料として PZT を用いた場合について説明する。

【0174】この形成方法を実施するにあたって、図 7 に示したような蒸着装置 1 を用いることが望ましい。ここでは、 $PbTiO_3$ に Zr を添加した組成である PZT 薄膜を例に挙げて説明するが、他の Pb 系強誘電体材料からなる薄膜も、同様にして形成することができる。

【0175】この場合の蒸着装置 1 は、第 1 蒸発部 9 を PbO 蒸発部とし、第 2 蒸発部 10 を TiO_x 蒸発部とし、第 3 蒸発部 11 を Zr 蒸発部としたほかは、酸化物導電性薄膜形成に用いる蒸着装置と同様である。

【0176】鉛蒸発源として酸化物 (PbO) を用いる理由は、高温の基板上では Pb の蒸気圧が高いため、蒸発源に Pb を用いると再蒸発して基板表面に付着しにくい、PbO を用いると付着率が高まるからであり、 TiO_x を用いる理由も、同様に付着率が高いからである。 TiO_x の代わりに Ti を用いた場合、Ti は PbO よりも酸化されやすいため、PbO は Ti に酸素を奪われて Pb となり、これが再蒸発してしまうので好ましくない。

【0177】なお、 TiO_x における x は、好ましくは $1 \leq x < 1.9$ 、より好ましくは $1 \leq x < 1.8$ 、さらに好ましくは $1.5 \leq x \leq 1.75$ 、特に好ましくは $1.66 \leq x \leq 1.75$ である。このような TiO_x は熱エネルギーを加えると真空槽内で熔融し、安定した蒸発速度が得られる。これに対し TiO_2 は、熱エネルギーを加えると真空槽内で酸素を放出しながら TiO_x へと変化してゆくため、真空槽内の圧力変動が大きくなり、また、安定した蒸発速度が得られないため、組成制御が不可能である。

【0178】まず、上記ホルダに基板をセットする。基板には、Si 単結晶基板上に、少なくとも酸化物導電性薄膜が形成されているものを用いる。

【0179】次に、基板を真空中で加熱し、PbO、 TiO_x および Zr と、酸化性ガスを基板表面に供給することにより、強誘電体薄膜を形成していく。

【0180】加熱温度は、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 、特に $550 \sim 650^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。 500°C 未満であると、結晶性の高い強誘電体薄膜が得られにくい。 700°C を超えると、鉛蒸気と基板構成元素とが反応し、結晶性の鉛系強誘電体膜が得られにくい。

【0181】上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、 NO_2 、ラジカル酸素等を用いることができるが、酸化性ガスの一部または大部分をラジカル化した酸素とすることが好ましい。

【0182】ここでは、ECR 酸素源によるラジカル酸素を用いる場合について説明する。

【0183】真空ポンプで継続的に真空槽内を排気しな

がら、ECR 酸素源から大部分がラジカル化した酸化性ガスを真空槽内に継続的に供給する。基板近傍における酸素分圧は、 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ Torr}$ 程度であることが好ましい。酸素分圧の上限を 10^{-1} Torr としたのは、真空槽内にある蒸発源中の金属を劣化させることなく、かつその蒸発速度を一定に保つためである。真空槽に酸化性ガスを導入するに際しては、基板の表面にその近傍からガスを噴射し、基板近傍だけに高い酸素分圧の雰囲気をつくるとよく、これにより少ないガス導入量で基板上での反応をより促進させることができる。このとき真空槽内は継続的に排気されているので、真空槽のほとんどの部分は $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ 程度の低い圧力になっている。酸化性ガスの供給量は、好ましくは $2 \sim 50 \text{ cc/分}$ 、より好ましくは $5 \sim 25 \text{ cc/分}$ である。酸化性ガスの最適供給量は、真空槽の容積、ポンプの排気速度、その他の要因により決まるので、あらかじめ適当な供給量を求めておく。

【0184】各蒸発源は、電子ビーム等で加熱して蒸発させ、基板に供給する。成膜速度は、好ましくは $0.05 \sim 1.00 \text{ nm/s}$ 、より好ましくは $0.100 \sim 0.500 \text{ nm/s}$ である。成膜速度が遅すぎると成膜速度を一定に保つことが難しくなり、膜が不均質になりやすい。一方、成膜速度が速すぎると、形成される薄膜の結晶性が悪くなり、表面に凹凸が生じてしまう。

【0185】 TiO_x および Zr は、供給したほぼ全量が基板上に成長する PZT 結晶に取り込まれるので、目的とする組成比に対応した比率の蒸発速度で基板上に供給すればよい。しかし、PbO は蒸気圧が高いため組成ずれを起こしやすく、制御が難しい。これまで鉛系の強誘電体材料では、組成ずれがなく、より単結晶に近い薄膜は得られていない。この形成方法では、この PbO の特性を逆に利用し、PbO 蒸発源からの基板への供給量を、形成される PZT 膜結晶における比率に対し過剰とする。過剰供給の度合いは、蒸発源から供給される Pb と (Ti+Zr) との原子比 $Pb/(Ti+Zr)$ を $E[Pb/(Ti+Zr)]$ とし、そのとき形成される強誘電体薄膜中の Pb と (Ti+Zr) との原子比 $Pb/(Ti+Zr)$ を $F[Pb/(Ti+Zr)]$ としたとき、これらの関係が、 $E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.5 \sim 3.5$ 、好ましくは

$E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.7 \sim 2.5$ 、より好ましくは

$E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.9 \sim 2.3$

となるものである。過剰な PbO あるいはペロブスカイト構造に組み込まれない PbO は基板表面で再蒸発し、基板上にはペロブスカイト構造の PZT 膜だけが成長することになる。 $E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)]$ が小さすぎると、膜中に Pb を十分に供給することが困難となり、膜中の $Pb/(Ti+Zr)$ の比率が低くなりすぎて結晶性の高いペロブスカイト構造とならない。一方、

$E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)]$ が大きすぎると、膜中の $Pb/(Ti+Zr)$ の比率が大きくなりすぎて、ペロブスカイト相の他に他の Pb リッチ相が出現し、ペロブスカイト単相構造が得られなくなる。

【0186】以上説明したように、 PbO および TiO_x を蒸発源として用いて付着率を高め、ラジカル酸素により強力に酸化し、かつ基板温度を所定範囲に設定することにより、 Pb の過不足のないほぼストイキオメトリの PZT 結晶が基板上に自己整合的に成長する。この方法は、ストイキオメトリの鉛系ペロブスカイト結晶薄膜を製造する画期的な方法であり、結晶性の極めて高い強誘電体薄膜が得られる方法である。

【0187】成膜面積が 10 cm^2 程度以上である場合、例えば直径 2 インチの基板の表面に成膜するときには、図 7 に示すように基板を回転させ、酸化性ガスを基板表面の全域に万遍なく供給することにより、成膜領域全域で酸化反応を促進させることができる。これにより、大面積でしかも均質な膜の形成が可能となる。このとき、基板の回転数は 10 rpm 以上であることが望ましい。回転数が低いと、基板面内で膜厚の分布が生じやすい。基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上 120 rpm 程度となる。

【0188】以上、強誘電体薄膜の形成方法の詳細を説明したが、この方法は、従来の真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などとの比較において特に明確なように、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件下で実施しうるため、再現性よく完全性が高い目的物を大面積で得るのに好適である。

【0189】さらに、この方法において MBE 装置を用いても、全く同様に目的とする薄膜を得ることができる。

【0190】以上では PZT 薄膜を形成する方法について説明したが、この方法は、前記した他の Pb 系強誘電体材料からなる薄膜の形成にも適用でき、これらの場合でも同様な効果が得られる。また、 Bi 系酸化物薄膜にも適用できる。 Bi 系酸化物薄膜においても、真空中で Bi の蒸気圧が高いために、これまで組成制御が不十分であったが、この方法において PbO 蒸発源を Bi_2O_3 蒸発源に替えることで同様に形成できることを確認している。 Bi 系の場合も、 Bi が過不足無く自己整合的に結晶に取り込まれ、ストイキオメトリの強誘電体薄膜結晶が得られる。

【0191】本発明の膜構造体では、強誘電体薄膜が、表面平坦性、結晶性ともに優れた酸化物導電性薄膜上に形成されるため、強誘電体薄膜が厚さ 50 nm 以下と薄くても、その表面を分子レベルで平坦にすることが可能である。

【0192】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0193】実施例 1

酸化物導電性薄膜を成長させる単結晶基板として、その表面が (100) 面となるように切断して鏡面研磨した Si 単結晶ウェハー（直径 2 インチ）を用いた。このウェハー表面を 40% フッ化アンモニウム水溶液により、エッチング洗浄した。

【0194】真空槽内に設置された回転および加熱機構を備えた基板ホルダーに上記単結晶基板を固定し、真空槽を 10^{-6} Torr まで油拡散ポンプにより排気した後、基板洗浄面を Si 酸化物を用いて保護するため、基板を 20 rpm で回転させ、酸素を基板付近にノズルから 25 cc/分 の割合で導入しつつ、 600°C に加熱した。これにより基板表面が熱酸化され、基板表面に厚さ約 1 nm の Si 酸化物層が形成された。

【0195】次いで、基板を 900°C に加熱し、回転させた。回転数は 20 rpm とした。このとき、ノズルから酸素ガスを 25 cc/分 の割合で導入し、前記基板上に金属 Zr を蒸発源から蒸発させ、 ZrO_2 の膜厚に換算して 5 nm となるように供給し、 1×1 の表面構造を備える Si 表面処理基板を得た。

【0196】さらに、基板温度を 900°C 、基板回転数を 20 rpm とし、ノズルから酸素ガスを 25 cc/分 の割合で導入した状態で、 Si 表面処理基板表面に金属 Zr を蒸発源から供給することにより、厚さ 10 nm の ZrO_2 膜を形成した。

【0197】次いで、 ZrO_2 膜を形成した基板を蒸着基板として、 $BaTiO_3$ 膜を形成した。蒸着基板は、 900°C に加熱し、 20 rpm で回転させた。このとき、ノズルから酸素ガスを 25 cc/分 の割合で導入し、基板上に金属 Ba と金属 Ti とを蒸発源から蒸発させることにより、 $BaTiO_3$ 膜を形成した。成膜初期には、 Ti だけを TiO_2 膜の厚さに換算して 0.5 nm となるように供給し、次いで、成膜速度を 0.05 nm/s として $BaTiO_3$ 膜の厚さに換算して 2 nm となるように Ti および Ba を供給し、次いで、成膜速度を 0.2 nm/s に上げ、厚さ 15 nm の $BaTiO_3$ 膜とし、 $Si(100)/ZrO_2(001)(10\text{ nm})/BaTiO_3(001)$ エピタキシャル構造体を作製した。

【0198】さらに、このエピタキシャル構造体を蒸着基板として、 SRO 薄膜を形成した。具体的には、まず、基板を 950°C に加熱し、 20 rpm で回転させた。そして、酸素源から酸素ガスを 25 cc/分 の割合で導入し、基板上に Sr および Ru をそれぞれの蒸発源から蒸発させることにより、厚さ 100 nm の SRO 薄膜を形成した。蒸発源からの供給は、 $Sr:Ru$ のモル比が $1:1.15$ となるように制御しながら行った。すなわち、 $E(Sr/Ru)=0.87$ とした。

【0199】上記 SRO 薄膜の組成（原子比）を蛍光 X 線分析により調べたところ、

$F(\text{Sr}/\text{Ru}) = 0.935$
であった。

【0200】上記SRO薄膜のX線回折チャートを図10に、RHEED測定結果を、図11に示す。このSRO薄膜では(00L)反射のピークだけが認められ、また、SRO(002)反射のロッギングカーブの半値幅は 1.2° であり、単一配向かつ結晶性の高い膜であることが確認できた。また、RHEEDによる薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンであり、この完全にストリークであるパターンから、エピタ

キシャル膜であることが確認できた。
【0201】上記SRO薄膜の抵抗率を測定した結果、 $4.08 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、上記SRO薄膜の600℃における面内の格子定数を測定したところ、0.3966nmであった。

【0202】上記SRO薄膜についてAFMを用いて表面性を調べた。図4に、このSRO薄膜表面のAFM像を示す。JIS B 0610による十点平均粗さ R_z (基準長さ $L: 5000\text{nm}$)を測定したところ、平均で4nm、最大で6nm、最小で2nm、測定箇所80%以上で5nm以下であり、優れた平坦性を有していることがわかった。なお、比較のために、 $F(\text{Sr}/\text{Ru})$ が0.900であるSRO薄膜のAFM像を図3に、 $F(\text{Sr}/\text{Ru})$ が1.235であるSRO薄膜のAFM像を図5に示す。図6に示すスケールに基づいて図3～図5を比較すると、 Sr/Ru が0.935のときに、表面がもっとも平坦になることがわかる。

【0203】次に、上記SRO薄膜を形成したエピタキシャル構造体を蒸着基板として、強誘電体材料であるPZTを蒸着し、PZT膜を形成した。具体的には、まず、基板を600℃に加熱し、20rpmで回転させた。そして、ECR酸素源からラジカル酸素ガスを10cc/分の割合で導入し、基板上に PbO 、 TiO_x ($x = 1.67$)および Zr をそれぞれの蒸発源から蒸発させることにより、図13に示す厚さのPZT膜を形成した。蒸発源からの供給は、 $\text{PbO}:\text{Zr}:\text{TiO}_x$ のモル比が2:0.6:0.4となるように制御しながら行った。すなわち、

$E[\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})] = 2.0$
とした。

【0204】このPZT膜の組成(原子比)を蛍光X線分析により調べたところ、
 $\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr}) = 1.00$ 、
 $\text{Zr}/\text{Ti} = 1.503$
であった。この組成では

$F[\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})] = 1.00$
となるので、

$E[\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})]/F[\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})] = 2.00$
となる。

【0205】この組成のPZTバルク材の600℃にお

ける格子定数(a_p)は0.4090nmであり、一方、PZT膜の下に存在するSRO薄膜の600℃における格子定数(a_s)は上記したように0.3966nmなので、前記した

$$1 < a_p/a_s \leq 1.04$$

を満足していることになる。RHEEDおよびX線回折の結果、基板上に形成した薄膜のすべてが(001)配向のエピタキシャル膜であることが確認された。なお、PZT(002)反射のロッギングカーブの半値幅は 1.2° であり、高結晶性の膜であることが確認できた。図12に、厚さ100nmのPZT膜を設けたエピタキシャル構造体のX線回折チャートを示す。(200)配向面は検出されず、ドメインが生じていないことがわかる。

【0206】形成した各PZT膜について、X線回折における(001)面反射からc軸の格子定数(c面間隔)を求めた。図13に、PZT膜の厚さとc面間隔との関係を示す。図13には、無歪みのPZTの面間隔、すなわち、このPZT膜と同一組成のPZTバルク材の面間隔(0.4063nm)も示してある。

【0207】図13から、PZT膜のc軸は、厚さ30nm、50nm、100nmのすべてにおいてPZTバルク材よりも伸びており、膜厚が薄くなるほどc軸が伸びる傾向にあることがわかる。これは、ミスフィットによる圧縮応力の蓄積が行われて、a軸が縮みc軸が伸びたことを示している。

【0208】これらの薄膜についてAFMを用いて表面性を調べ、さらにJIS B 0610による十点平均粗さ R_z (基準長さ $L: 5000\text{nm}$)を測定したところ、平均で5nm、最大で7nm、最小で2nm、測定箇所80%以上で5nm以下であり、優れた平坦性を有していることがわかった。

【0209】このようにして得られた各エピタキシャル構造体のPZT膜表面に、蒸着法とリソグラフィ法とを用いて直径50 μm のA1電極を形成し、SRO薄膜からリードを取り出し、ソーヤタワー回路を用いて残留分極を測定した。この結果、PZT膜の厚さが100nmである構造体では残留分極が $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、厚さ50nmのものでは $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、厚さ30nmのものでは $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。

【0210】この結果から、PZT膜が薄くなるほど成膜時にPZT膜に蓄積される二次元圧縮応力が増大し、これにともない、室温まで冷却したときの残留分極値が増大することがわかる。

【0211】実施例2

実施例1と同様にして、SRO薄膜を有するエピタキシャル構造体を作製した。このエピタキシャル構造体を蒸着基板として、強誘電体材料であるPZTを蒸着し、PZT膜を形成した。具体的には、まず、基板を600℃に加熱し、20rpmで回転させた。そして、ECR酸素

源からラジカル酸素ガスを10cc/分の割合で導入し、基板上にPbO、TiO_x (x=1.67) およびZrをそれぞれの蒸発源から蒸発させることにより、厚さ30nmのPZT膜および厚さ100nmのPZT膜を形成した。蒸発源からの供給は、PbO:Zr:TiO_xのモル比が2:0.25:0.75となるように制御しながら行った。すなわち、

$$E[\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})]=2.0$$

とした。

【0212】このPZT膜の組成(原子比)を蛍光X線分析により調べたところ、

$$\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})=1.00、$$

$$\text{Zr}/\text{Ti}=0.330$$

であった。この組成では

$$F[\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})]=1.00$$

となるので、

$$E[\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})]/F[\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})]=2.00$$

となる。

【0213】この組成のPZTバルク材の600℃における格子定数(a_P)は0.4018nmであり、一方、PZT膜の下に存在するSRO薄膜の600℃における格子定数(a_S)は上記したように0.3966nmなので、前記した

$$1 < a_P/a_S \leq 1.04$$

を満足していることになる。RHEEDおよびX線回折の結果、(100)配向面は検出できず、基板上に形成した薄膜のすべてが(001)配向のエピタキシャル膜であることが確認された。なお、PZT(002)反射のロッギングカーブの半値幅は、1.2°であり、高結晶性の膜であることが確認できた。図14に、厚さ100nmのPZT膜を設けたエピタキシャル構造体におけるPZT(002)近傍のX線回折チャートを示す。(200)配向面は検出されず、ドメインが生じていないことがわかる。

【0214】形成した各PZT膜について、X線回折における(001)面反射からc軸の格子定数(c面間隔)を求めた。PZT膜のc軸は、厚さ30nmのものでは0.4140nm、厚さ100nmのものでは0.4138nmであった。これらのPZT膜と同組成であって、無歪みのPZTのc面間隔、すなわち、同組成のバルク体のc面間隔は0.4134nmであるから、いずれのPZT膜でもc軸がPZTバルク材より伸びており、また、膜厚が薄くなるほどc軸が伸びる傾向にあることがわかる。これは、ミスフィットによる圧縮応力の蓄積が行われて、a軸が縮みc軸が伸びたことを示している。

【0215】これらの薄膜についてAFMを用いて表面性を調べ、さらにJIS B 0610による十点平均粗さR_z(基準長さL:5000nm)を測定したところ、平均で5nm、最大で7nm、最小で2nm、測定箇所の80%以上で5nm以下であり、優れた平坦性を有していることがわ

かった。

【0216】このようにして得られた各エピタキシャル構造体のPZT膜表面に、蒸着法とリソグラフィ法とを用いて直径50μmのAl電極を形成し、SRO薄膜からリードを取り出し、ソーヤタワー回路を用いて残留分極を測定した。この結果、PZT膜の厚さが100nmである構造体では残留分極が48μC/cm²であり、厚さ30nmのものでは55μC/cm²に達した。この値は、これまで薄膜の強誘電体において得られた残留分極値のうちで最高値であると思われる。

【0217】この結果から、PZT膜が薄くなるほど成膜時にPZT膜に蓄積される二次元圧縮応力が増大し、これにともない、室温まで冷却したときの残留分極値が増大することがわかる。

【0218】なお、上記各実施例で作製した膜構造体を、前述した記録媒体に適用したところ、AFMプローブによる記録再生が可能であった。

【0219】

【発明の効果】本発明では、Si基板上において、平坦性の高い酸化物導電性薄膜が実現する。本発明における膜構造体は、平坦性の高い酸化物導電性薄膜を利用して、その上に形成される強誘電体薄膜中の結晶格子を、膜に平行な結晶面の間隔が伸びるように歪ませるか、あるいは、ほぼ無歪みの状態とする。これにより、強誘電体薄膜を、ドメイン構造をとらない(001)単一配向のエピタキシャル膜として形成できるので、強誘電体薄膜の自発分極値の増大、あるいは自発分極値の低下防止が可能になると共に、強誘電体薄膜表面の平坦性が極めて良好なものとなる。

【0220】本発明の膜構造体は、その優れた強誘電体薄膜の特性を利用することにより、不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器、光スイッチ、OEIC、記録媒体などに応用することができる。特に、MFMI S構造を有するゲート型不揮発性メモリや、AFM等のプローブにより記録を行う記録媒体用途に最適なものである。

【0221】本発明の製造方法は、表面性と結晶性とに優れた酸化物導電性薄膜をSi基板上に形成可能としたものであり、不純物の介在の余地のない、制御しやすい操作条件で、直径2インチ以上の大面積にわたって高品質な酸化物導電性薄膜を再現性よく形成することができる方法である。本発明は、半導体応用の上で重要であるSi基板上に、上記酸化物導電性薄膜および上記強誘電体薄膜を形成可能としたものなので、工業的な利用価値が高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】強誘電体(PbTiO₃)薄膜の二次元応力と自発分極との関係を示すグラフである。

【図2】(a)、(b)および(c)は、単結晶基板とその上に形成されたエピタキシャル薄膜との間に格子定数のずれ(ミスフィット)が存在した場合における薄膜

結晶格子の変形を、模式的に表す説明図である。

【図 3】薄膜を示す図面代用写真であって、SRO薄膜の原子比 Sr/Ru $[F(Sr/Ru)]$ と SRO 薄膜の表面性との関係を示す原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。

【図 4】薄膜を示す図面代用写真であって、SRO薄膜の原子比 Sr/Ru $[F(Sr/Ru)]$ と SRO 薄膜の表面性との関係を示す AFM 像である。

【図 5】薄膜を示す図面代用写真であって、SRO薄膜の原子比 Sr/Ru $[F(Sr/Ru)]$ と SRO 薄膜の表面性との関係を示す AFM 像である。

【図 6】薄膜を示す図面代用写真であって、図 3～図 5 に示す AFM 像における SRO 薄膜表面の起伏を示すスケールである。

【図 7】本発明において、薄膜の形成に用いられる蒸着装置の一例を示す説明図である。

【図 8】蒸発源から供給される Sr と Ru の原子比 $[E(Sr/Ru)]$ と、形成される SRO 薄膜の原子比 Sr/Ru $[F(Sr/Ru)]$ との関係を示すグラフである。

【図 9】(a) は 1×1 の表面構造の RHEED パターンを示す模式図であり、(b) は 2×1 、 1×2 あるいはこれらが混在している場合の RHEED パターンを示す模式図である。

【図 10】 $Si(100)/ZrO_2(001)(10nm)/BaTiO_3(001)(15nm)/SRO(100nm)$ 構造の X 線回折チャートである。

【図 11】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si(1$

$00)/ZrO_2(001)(10nm)/BaTiO_3(001)(15nm)$ 構造上に形成した SRO 薄膜の RHEED パターンである。電子線の入射方向は、 $Si[110]$ 方向である。

【図 12】 $Si(100)/ZrO_2(001)(10nm)/BaTiO_3(001)(15nm)/SRO(100nm)/PZT(100nm)$ 構造の X 線回折チャートである。

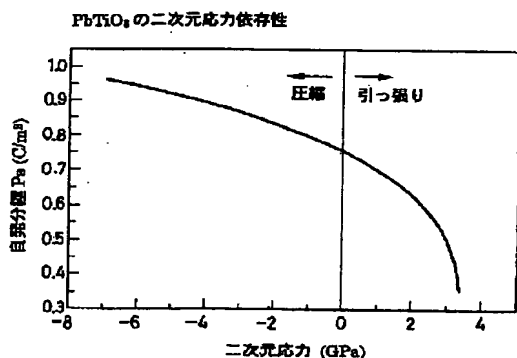
【図 13】 $Si(100)/ZrO_2(001)(10nm)/BaTiO_3(001)(15nm)/SRO(001)(100nm)$ 基板上に形成した PZT 膜について、膜の厚さと c 面間隔との関係を示すグラフである。

10 【図 14】 $Si(100)/ZrO_2(001)(10nm)/BaTiO_3(001)(15nm)/SRO(100nm)/PZT(100nm)$ 構造の X 線回折チャートである。

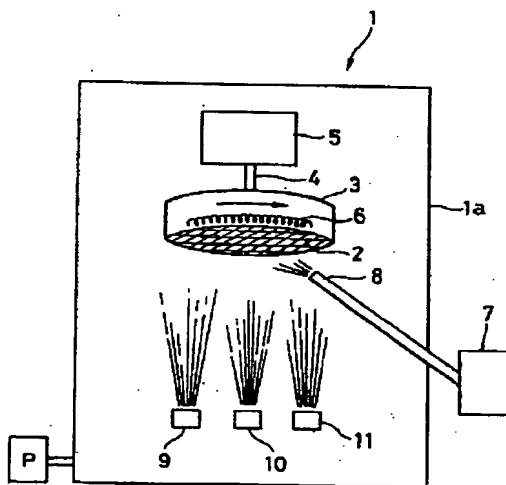
【符号の説明】

- 1 蒸着装置
- 1a 真空槽
- 2 基板
- 3 ホルダ
- 4 回転軸
- 5 モータ
- 6 ヒータ
- 7 酸化性ガス供給装置
- 8 酸化性ガス供給口
- 9 第 1 蒸発部
- 10 第 2 蒸発部
- 11 第 3 蒸発部

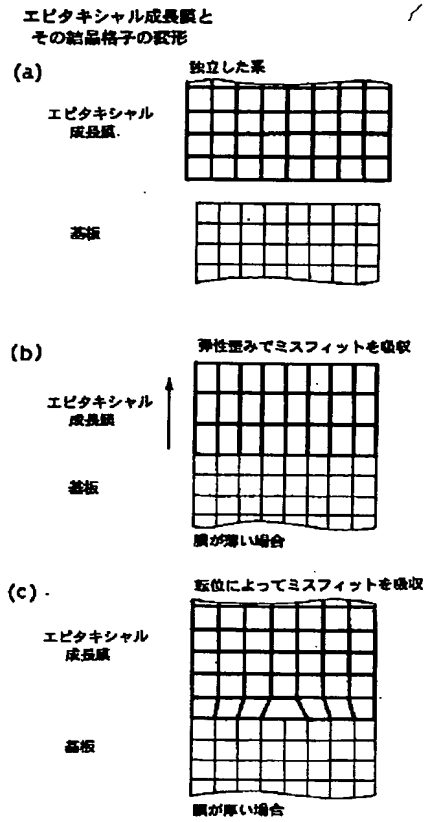
【図 1】



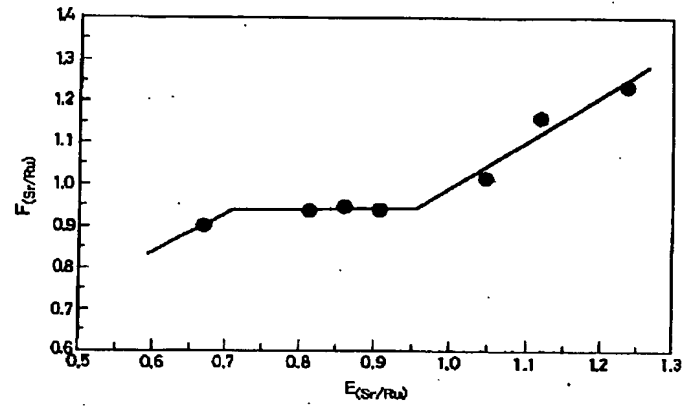
【図 7】



【図 2】

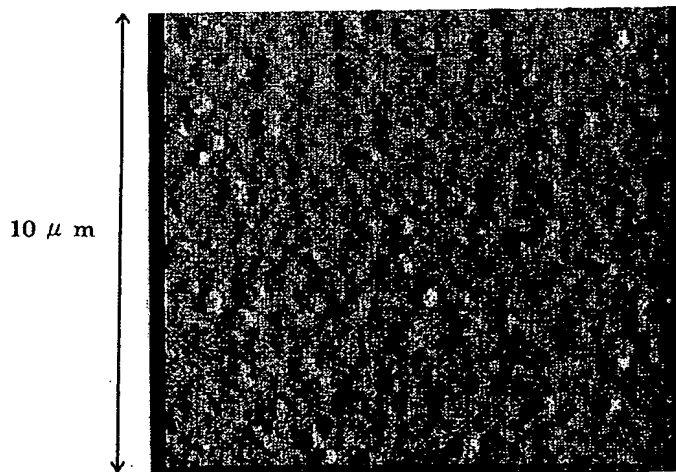


【図 8】



【図 3】

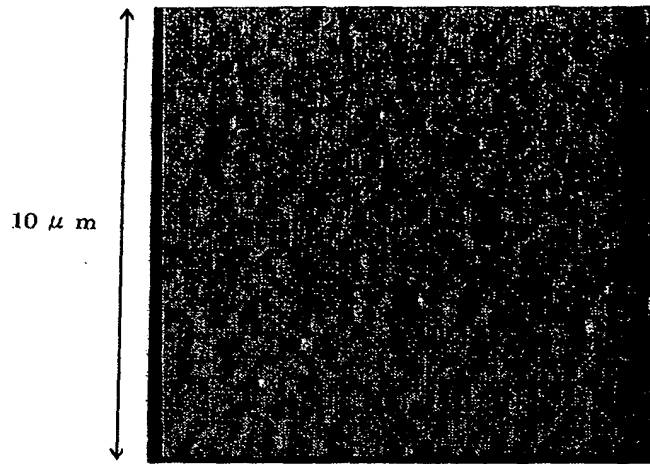
図面代用写真



$$F_{(Sr/Ru)} = 0.900$$

【図4】

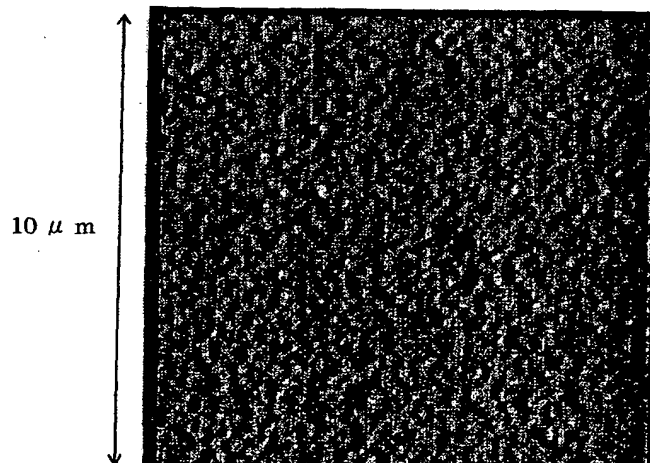
図面代用写真



$$F_{(Sr/Ru)} = 0.935$$

【図5】

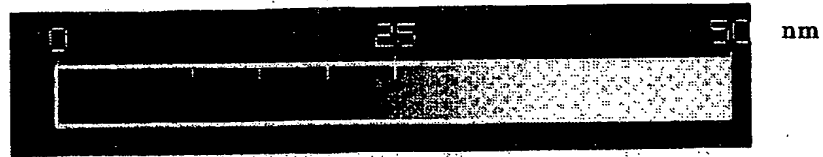
図面代用写真



$$F_{(Sr/Ru)} = 1.235$$

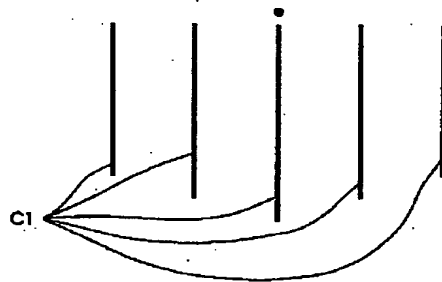
【図 6】

画面代用写真

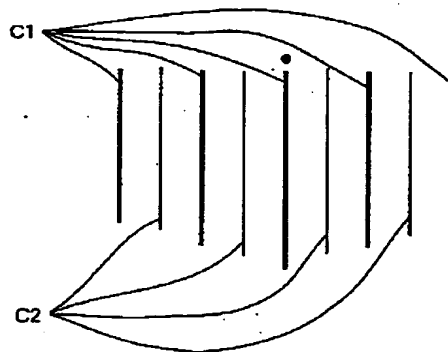


【図 9】

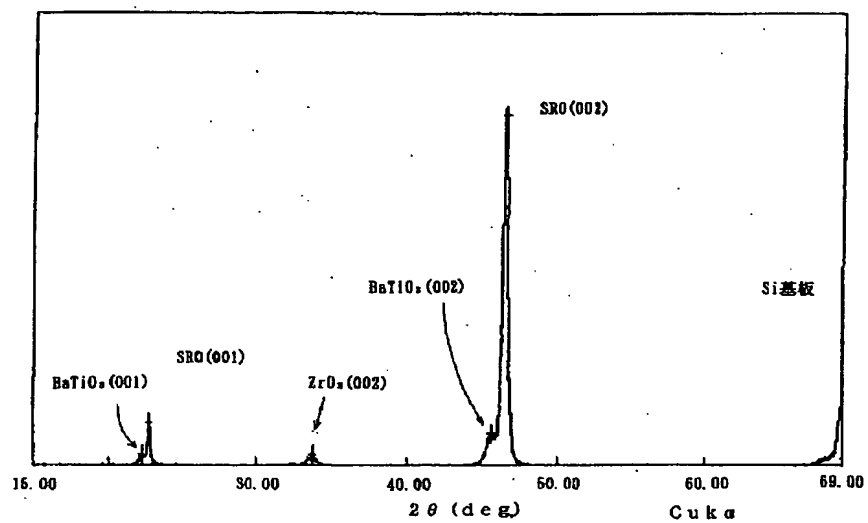
(a)



(b)

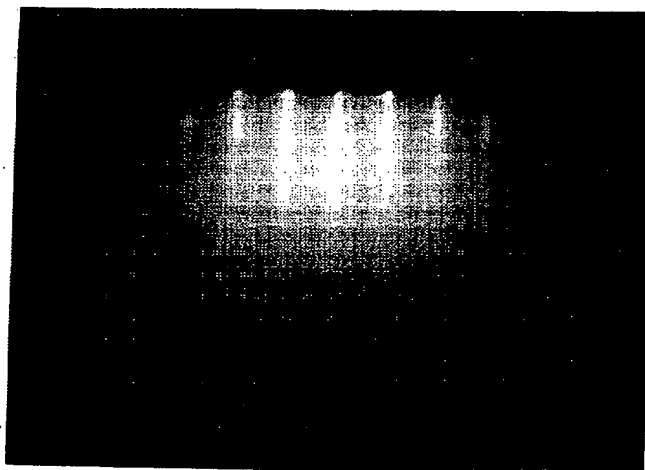


【図10】

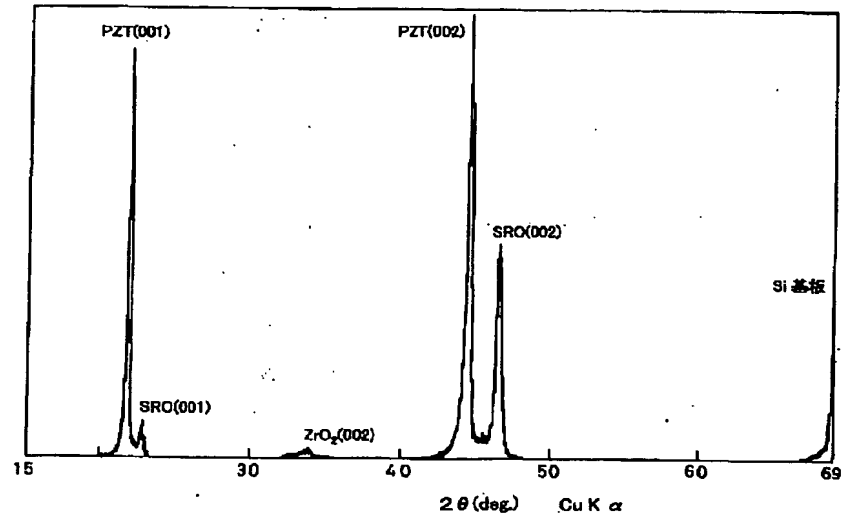


【図11】

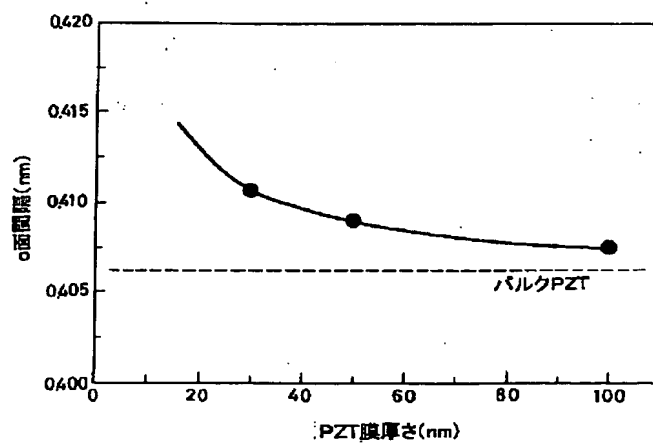
図面代用写真



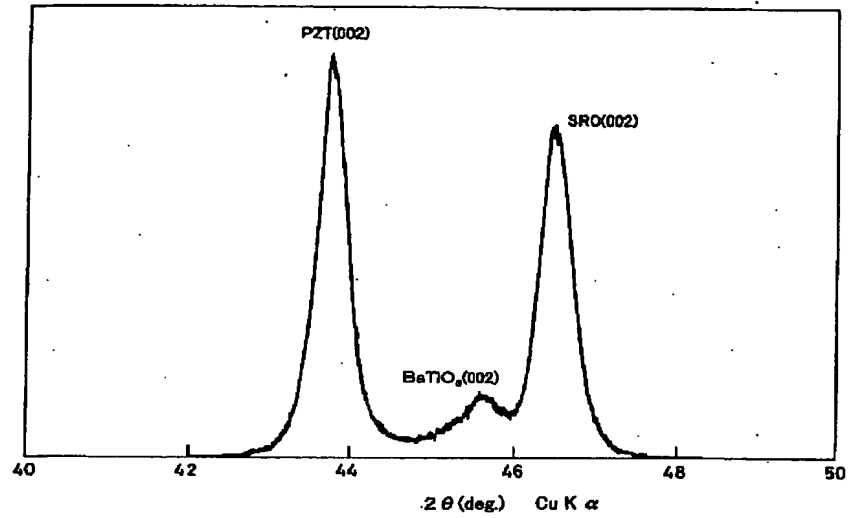
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 L 21/8242
27/14
21/8247
29/788
29/792
37/02
41/09
41/083

識別記号

F I

H 0 1 L 27/10
27/14
29/78
41/08

6 5 1

Z

K

3 7 1

L

Q

V

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The membrane structure object whose ten-point average of roughness height R_z with a criteria length of 5000nm it is the membrane structure object which has the substrate which has Si (100) side on a front face, and the oxide conductivity thin film formed on this substrate, the aforementioned oxide conductivity thin film is an epitaxial film which makes ruthenium acid strontium a principal component, and at least 80% of the front face of the aforementioned oxide conductivity thin film is 10nm or less.

[Claim 2] The membrane structure object of the claim 1 which is $F(\text{Sr/Ru}) = 0.91-0.97$ when the aforementioned oxide conductivity thin film contains Sr, Ru, and O and sets atomic-ratio Sr/Ru in a film to $F(\text{Sr/Ru})$.

[Claim 3] It is the membrane structure object of the claims 1 or 2 which it has a ground thin film between a substrate and an oxide conductivity thin film, and this ground thin film has the perovskite crystal structure, are single (001) orientation when it is a tetragonal phase, and are single (100) orientation when it is a cubic.

[Claim 4] The membrane structure object of a claim 3 with which the aforementioned ground thin film makes a barium titanate a principal component.

[Claim 5] It is one membrane structure object of the claims 1-4 which it has a middle thin film between a substrate and an oxide conductivity thin film, and this middle thin film makes a principal component the zirconium oxide by which this zirconium-oxide system thin film was stabilized by a zirconium oxide or rare earth elements (Sc and Y are included) including the zirconium-oxide system thin film, are single (001) orientation when it is a tetragonal phase or monoclinic system, and are single (100) orientation when it is a cubic.

[Claim 6] One membrane structure object of the claims 1-5 which have a ferroelectric thin film on an oxide conductivity thin film.

[Claim 7] The membrane structure object of a claim 6 with which the aforementioned ferroelectric thin film consists of zircon lead titanates.

[Claim 8] The electron device which has one membrane structure object of the claims 1-7.

[Claim 9] The record medium which has one membrane structure object of the claims 1-7.

[Claim 10] The manufacture method of the oxide conductivity thin film set to $E(\text{Sr/Ru}) = 0.75-0.95$ when atomic-ratio Sr/Ru of the element which it is the method of forming on a substrate the oxide conductivity thin film which consists of an oxide which contains Sr and Ru at least by plural vacuum depositions, and it faces performing vacuum evaporations, introducing an oxidizing gas in a vacuum tube at least using Sr metal and Ru metal as an evaporation source, and is supplied from an evaporation source is set to $E(\text{Sr/Ru})$.

[Claim 11] The manufacture method of the oxide conductivity thin film of the claim 10 which makes temperature of a substrate 800-1100 degrees C, and performs vacuum evaporation.

[Claim 12] The manufacture method of the oxide conductivity thin film of the claims 10 or 11 applied to manufacture of one membrane structure object of the claims 1-7.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the membrane structure object containing an oxide conductivity thin film, the electron device equipped with this membrane structure object, the record medium using this membrane structure object, and the method of manufacturing an oxide conductivity thin film by plural vacuum depositions. The aforementioned membrane structure object is applied to the record medium which is made to carry out polarization reversal of the ferroelectric with various electron devices, such as non-volatile memory which built the ferroelectric into the semiconductor device, an infrared sensor, an optical modulator, an optical switch, and OEIC (opto-electronic integrated circuit : opto-electronic integrated circuits), or an AFM (atomic force microscope) probe, and records information.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electron device which formed the superconductivity film, the dielectric film, the ferroelectric film, etc. on Si substrate which is a semiconducting-crystal substrate, and was integrated is devised. By combining a semiconductor, a superconductor, a dielectric, and a ferroelectric, in the combination of a semiconductor and a superconductor, SQUID, a Josephson device, a superconductivity transistor, an electromagnetic wave sensor, the superconductivity wiring LSI, etc. are mentioned, and a nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator and an optical switch, OEIC, etc. are made as an experiment with the combination of a semiconductor and a dielectric in the combination of the dielectric separation LSI, semiconductor, and ferroelectric by still higher LSI of a degree of integration, and SOI technology

[0003] In these electron devices, in order to secure the optimal device property and its repeatability, it is required to use a single crystal as superconductor material, dielectric materials, and a ferroelectric material. In the polycrystalline substance, it is difficult to obtain a good device property because of the disturbance of the physical quantity by the grain boundary. This is the same also about a thin film material, and an epitaxial film near the most perfect possible single crystal is desired.

[0004] Therefore, examination of an epitaxial film is made for the purpose of the application mentioned above in recent years. For example, the ferroelectric epitaxial film formed on the MgO substrate is indicated by J.A.P.76(12), and 15 and 7833 (1994).

[0005] However, although it is necessary to enable integration with a semiconductor and a ferroelectric in order to apply to an actual device, it is very difficult to incorporate a MgO substrate into Si device. However, it is also very difficult to form a crystalline good BaTiO₃ (001) single orientation film on Si (100) substrate to form a single orientation ferroelectric thin film on Si single crystal substrate. On the other hand, this invention persons have proposed the method of forming the epitaxial thin film of a ferroelectric easily on Si single crystal substrate in Japanese Patent Application No. No. 217884 [eight to] etc.

[0006] However, the property of the ferroelectric thin film formed on Si substrate is usually more greatly [than the property computed from the property of ferroelectric original] inferior. The property

of a ferroelectric, for example, a dielectric constant, Curie temperature, anti-electric field, and a remanence change with the stress which a ferroelectric has. And control of stress is important in order to form the ferroelectric thin film which has the property which was excellent in the thin-film-ized ferroelectric since it was easy to generate stress with membrane formation. About especially property degradation of the ferroelectric thin-film-ized on Si substrate, the influence of stress is large.

[0007] for example, above-mentioned J.A. -- P.76 (12), 15 and 7833 (1994), and A.P. -- although it is in L.59 (20), and 11 and 2524 (1991) about the case where not Si single crystal substrate but a MgO single crystal substrate is used, it is pointed out that the two-dimensional stress in a film surface does influence in a ferroelectric property strongly. The main causes of stress generating are the differences, for example, a coefficient-of-thermal-expansion difference, a lattice constant difference, etc., of the physical properties of a substrate and a ferroelectric etc. which are a ground. For this reason, if the stress mentioned above is not controlled in order to apply a ferroelectric thin film to a device, a desirable ferroelectricity cannot be acquired stably.

[0008] By the way, Pb system ferroelectrics, such as PbTiO₃, PLT (La addition PbTiO₃), PZT (PbZrO₃-PbTiO₃ solid solution), and PLZT (La addition PbZrO₃-PbTiO₃ solid solution), are in a thing with a property desirable as a ferroelectric. Since polarization shafts are the [001] directions, as for many of Pb system ferroelectrics, it is desirable that it is a single orientation film in respect of strong dielectric characteristics (001). However, according to research of this invention persons, when Pb system ferroelectric thin film was formed on Si single crystal substrate, it turns out that the domain structure in which the orientation (001) crystal and the orientation (100) crystal were intermingled is easy to be formed. Although it is hard coming to generate domain structure by increasing the addition of La for example, in a PLT thin film by adjusting composition, in that case, a ferroelectric property will become remarkably low. Moreover, it was very difficult to be easy to produce domain structure and to also use as a single orientation film the PZT thin film currently used abundantly as an outstanding ferroelectric material in the composition region where a ferroelectric property becomes good, i.e., the composition region where Ti/Zr (atomic ratio) is comparatively large. It turns out that a property becomes low rather than the case where when it came to such domain structure the ferroelectric property became remarkably low and forms on a MgO substrate rather than a single crystal.

[0009] It is thought that one with it difficult [to form the single orientation film of Pb system ferroelectric on Si single crystal substrate] is based on the reason for explaining below. In the following explanation, PZT is mentioned as an example as a Pb system ferroelectric.

[0010] Although each of Si and MgO(s) has a coefficient of thermal expansion smaller than PZT, especially the coefficient of thermal expansion of Si is $2.6 \times 10^{-6}/\text{degree C}$, and is remarkably small compared with the coefficient of thermal expansion ($14 \times 10^{-6}/\text{degree C}$) of MgO. If it follows, for example, formation temperature of a PZT thin film is made into 600 degrees C, after formation, Si substrate will check contraction of a PZT thin film in the process cooled to a room temperature, and a 2-dimensional, comparatively big tensile stress will arise in the field in a PZT thin film. By the big film of a 2-dimensional tensile stress, the fall of a spontaneous-polarization value arises so that it may mention later. And it is going to ease this tensile stress and it is thought that PZT serves as a film with which an orientation (001) crystal and an orientation (100) crystal are intermingled, and the fall of a spontaneous-polarization value becomes remarkable. Moreover, since a big tensile stress will exist in a PZT thin film even if it becomes a single orientation film (001), a ferroelectric property will become low rather than the film with which orientation (001) and orientation (100) are intermingled.

[0011] By the way, the super-high density record medium which is made to carry out polarization reversal of the ferroelectric with an AFM (atomic force microscope) probe etc., and records information as shown in recent years, Appl.Phys.Lett.68 [for example,], and 2358 (1996) is examined.

[0012] A ferroelectric is a material which polarization reverses on a certain threshold voltage. When using a ferroelectric, information is written in by impressing a pulse voltage to a ferroelectric with an AFM probe, an STM (scanning tunneling microscope) probe, etc., and only the field by which the probe was carried out arranging polarization with ** on the other hand, or reversing polarization. The piezoelectricity effect of a ferroelectric, a pyroelectric effect, the electro-optical effect, the current

detection at the time of polarization reversal, etc. can be used for read-out of information.

[0013] AFM and STM have the resolution of atomic level. Moreover, since polarization reversal speed of a ferroelectric is as high-speed as 100 or less ns and it is possible to form a record bit with the size below 10nmphi, if a record bit is formed in a 10nmx10nm field, the high-density memory of about [106 megabits //cm] two is realizable.

[0014] What formed the ferroelectric thin film of a polycrystal on the substrate in which the conductor layer was formed, as above ferroelectric media for AFM or STM memory has been used. In the medium by the polycrystal ferroelectric thin film, the irregularity of the grain boundary of a ferroelectric thin film, a domain, and a front face serves as a noise.

[0015] Since the distance between the probes and media in AFM or STM memory is nanometer order, the uniform front face in nanometer order is required also of the memory medium. Homogeneity, such as a charge by which a trap is carried out to surface irregularity, crystallinity, a domain, and a front face, is important. Because, if homogeneity, such as a charge by which a trap is carried out to the surface irregularity of a medium, crystallinity, a domain, and a front face, is bad in order to control the relative position of a probe and a record medium using an actuator in case it writes in and the address is carried out to a record bit in the case of read-out, a bit cannot be read normally. Or high-speed operation cannot be performed. Moreover, if the flat nature of a medium is bad, the noise by the charge by which a trap is carried out to surface irregularity, crystallinity, a domain, and a front face will mix in a record bit signal. Conventionally, by the medium using the ferroelectric thin film, the medium which surface homogeneity is inadequate and has a uniform front face with nanometer order was not used.

[0016] If a ferroelectric is formed in the form of an epitaxial film on a substrate in order to realize the high record medium of flat nature, the flat nature of molecule level can be obtained. However, since it is necessary to form this ferroelectric medium on the substrate in which the conductive thin film was formed, on the bad conductive thin film of flat nature, the high ferroelectric thin film front face of flat nature is not obtained. Moreover, in order to form a ferroelectric in the form of an epitaxial film, you must be the conductive thin film which was able to take adjustment of ferroelectric material and a crystal lattice.

[0017] Furthermore, as mentioned above, the ferroelectric material used here needs to be practically formed on Si substrate, and a ferroelectric property must not deteriorate by stress, domain formation, etc. therefore, to the super-high density record medium which is made to carry out polarization reversal of the ferroelectric with an AFM probe etc., and records information Carry out grid adjustment with ferroelectric material, and the conductive high thin film of surface flat nature with high and crystallinity is required, and the ferroelectric thin film which is excellent in the strong **** property which does not have degradation by stress, domain formation, etc. further is required. And you have to realize such a conductive thin film and a ferroelectric thin film on Si substrate which is a practical substrate. However, the membrane structure object equipped with such a thin film was not acquired until now.

[0018] In addition, it is indicated by Japanese Patent Application No. No. 245642 [eight to] by these people by forming a ferroelectric thin film on the conductive thin film which consists of Pt that the ferroelectric excellent in flat nature is obtained. However, the ferroelectric thin film formed on Pt thin film needs to improve further about the flat nature of a long period comparatively, although the flat nature of a short period is comparatively good.

[0019]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As described above, when a ferroelectric thin film, especially a PZT thin film are formed on Si single crystal substrate, a 2-dimensional big tensile stress cannot remain in a film surface, and sufficient spontaneous-polarization value cannot be acquired. Moreover, a flat conductive thin film was not obtained on Si single crystal substrate.

[0020] Then, in this invention, in order that a front face may form the ferroelectric thin film which has flat and sufficient spontaneous-polarization value, especially a PZT thin film on Si single crystal substrate, it aims at being able to control the stress of a ferroelectric thin film and surface flat nature forming a good conductive thin film. It is very useful, in case it will apply to various fields, such as a nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator, an optical switch, and OEIC, if a

ferroelectric thin film with a big spontaneous-polarization value can be formed on Si single crystal substrate which is a semiconductor. If the high conductivity thin film of surface flat nature and the flat ferroelectric thin film formed on it are realizable especially, it is useful to the record medium using polarization reversal.

[0021]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (12).

(1) The membrane structure object whose ten-point average of roughness height R_z with a criteria length of 5000nm it is the membrane structure object which has the substrate which has Si (100) side on a front face, and the oxide conductivity thin film formed on this substrate, the aforementioned oxide conductivity thin film is an epitaxial film which makes ruthenium acid strontium a principal component, and at least 80% of the front face of the aforementioned oxide conductivity thin film is 10nm or less.

(2) The membrane structure object of the above (1) which is $F(\text{Sr/Ru}) = 0.91-0.97$ when the aforementioned oxide conductivity thin film contains Sr, Ru, and O and sets atomic-ratio Sr/Ru in a film to $F(\text{Sr/Ru})$.

(3) It is the above (1) or the membrane structure object of (2) which it has a ground thin film between a substrate and an oxide conductivity thin film, and this ground thin film has the perovskite crystal structure, is single (001) orientation when it is a tetragonal phase, and is single (100) orientation when it is a cubic.

(4) The membrane structure object of the above (3) with which the aforementioned ground thin film makes a barium titanate a principal component.

(5) a substrate -- an oxide -- conductivity -- a thin film -- between -- middle -- a thin film -- having -- this -- middle -- a thin film -- a zirconium oxide -- a system -- a thin film -- containing -- this -- a zirconium oxide -- a system -- a thin film -- a zirconium oxide -- or -- rare earth elements (Sc and Y are included) -- stabilizing -- having had -- a zirconium oxide -- a principal component -- ** -- carrying out -- a tetragonal phase -- or -- monoclinic system -- it is -- the time -- single (001) -- orientation -- it

(6) One membrane structure object of above-mentioned (1) - (5) which has a ferroelectric thin film on an oxide conductivity thin film.

(7) The membrane structure object of the above (6) with which the aforementioned ferroelectric thin film consists of zircon lead titanates.

(8) The above (1) Electron device which has one membrane structure object of - (7).

(9) The above (1) Record medium which has one membrane structure object of - (7).

(10) The manufacture method of the oxide conductivity thin film set to $E(\text{Sr/Ru}) = 0.75-0.95$ when atomic-ratio Sr/Ru of the element which it is the method of forming on a substrate the oxide conductivity thin film which consists of an oxide which contains Sr and Ru at least by plural vacuum depositions, and it faces performing vacuum evaporatio, introducing a oxidizing gas in a vacuum tub at least using Sr metal and Ru metal as an evaporation source, and is supplied from an evaporation source is set to $E(\text{Sr/Ru})$.

(11) The manufacture method of the oxide conductivity thin film the above (10) which makes temperature of a substrate 800-1100 degrees C, and performs vacuum evaporatio.

(12) The above (1) The above (10) applied to manufacture of one membrane structure object of - (7), or the manufacture method of the oxide conductivity thin film of (11).

[0022]

[Function] According to this invention, an oxide conductivity thin film especially with the good flat nature of a long period can be formed on Si substrate. And using this oxide conductivity thin film, the crystal lattice in the epitaxial ferroelectric thin film formed on it can be made distorted so that the interval of the crystal face parallel to a film may be extended, or can be made into an almost undistorted state. Since a ferroelectric thin film is obtained by this as a single (001) orientation film which does not take domain structure, while enabling increase of the spontaneous-polarization value of a ferroelectric thin film, or fall prevention of a spontaneous-polarization value, it becomes possible to make surface flat nature good.

[0023] Next, based on theoretical consideration and an experimental data, an operation and effect of this invention are described in detail. Here, although the physical-properties value is known well, and PbTiO₃ which is a simple composition system is mentioned as an example and explained when carrying out theoretical consideration about Pb system ferroelectric, other Pb system ferroelectric material can be considered the same way.

[0024] First, the spontaneous-polarization property in the bulk single crystal of ferroelectric material is considered. Ferroelectric material is set to PbTiO₃. In a room temperature, the lattice constant of an a-axis is the crystal of the tetragonal phase whose lattice constant of 0.3904nm and c axis is 0.4152nm, and PbTiO₃ crystal has a polarization shaft in the [001] directions. This crystal is made to generate the stress of 2-dimensional one in field inboard with a grid parallel to the c-th page, and the result which calculated the spontaneous-polarization value P_s in that case using Devonshire thermodynamics relational expression is shown in drawing 1. That to which the two-dimensional stress of the sign of minus has compressive stress and the sign of plus all over drawing expresses a tensile stress. This drawing shows spontaneous polarization increasing with increase of 2-dimensional compressive stress, and decreasing with increase of a 2-dimensional tensile stress.

[0025] Next, PbTiO₃ thin film which grew epitaxially on Si substrate is considered. When the formation temperature of a thin film is 600 degrees C, supposing the single crystal thin film of orientation (001) is obtained, the c-th page of PbTiO₃ crystal lattice will be located in the crystal face and parallel which appear in a substrate front face at this time. Since coefficients of thermal expansion differ, two-dimensional stress generates PbTiO₃ and Si in the field of PbTiO₃ thin film in the process cooled from membrane formation temperature to a room temperature. The coefficient of thermal expansion of Si is $2.6 \times 10^{-6}/\text{degree C}$, and Si substrate front face starts contraction from 600 degrees C in two dimensions in the cooling process to a room temperature according to this coefficient. Contraction of a shaft orientations produced into PbTiO₃ crystal on the other hand at this time although PbTiO₃ thin film is also contracted with contraction of Si substrate front face, and b shaft orientations is remarkably small compared with the contraction produced according to the coefficient of thermal expansion of PbTiO₃. This is because the coefficient of thermal expansion of Si is remarkably small compared with it of PbTiO₃. For this reason, in PbTiO₃ thin film, the tensile stress has arisen after cooling.

[0026] Thus, since the 2-dimensional tensile stress has arisen in the field in PbTiO₃ thin film formed on Si substrate, a spontaneous-polarization value will become smaller than the single crystal of bulk so that drawing 1 may show. In addition, in fact, in order to ease this tensile stress, PbTiO₃ thin film turns into a film with which the orientation (001) crystal and the orientation (100) crystal were intermingled.

[0027] It aims at suppressing the spontaneous-polarization fall when thin-film-izing about ferroelectrics, such as PbTiO₃ and PZT, in this invention. In order to attain this purpose, let the tensile stress of the ferroelectric thin film which originates in the difference of a coefficient of thermal expansion with a substrate, and is produced be zero at reduction or a real target. Thereby, degradation of a spontaneous-polarization value can be prevented. Moreover, in this invention, a ferroelectric thin film can also be made to be able to produce compressive stress, and a spontaneous-polarization value can be increased in this case.

[0028] The oxide conductivity thin film formed between Si single crystal substrate and the ferroelectric thin film specifically performs stress control of the ferroelectric thin film in this invention. This oxide conductivity thin film is used also as an electrode layer at the same time it is used as a buffer layer for growing a ferroelectric thin film epitaxially. Here, the case where PZT was used as a ferroelectric material and SrRuO₃ is used as an oxide conductivity thin film component is mentioned as an example, and is explained.

[0029] First, Si (100) / SrRuO₃ (001) laminated-structure object which grew SrRuO₃ thin film epitaxially on Si (100) single crystal are used as a substrate, and the case where a PZT (001) thin film is grown epitaxially on this is considered. When substrate temperature at the time of PZT thin film formation is made into 600 degrees C, the PZT bulk object of the lattice constant of the a-axis in 600 degrees C is 0.409nm (composition here of PZT is set to Pb(Ti_{0.4}Zr_{0.6})O₃). On the other hand, SrRuO₃ is an original and GdFeO₃ type crystal, and the lattice constant is $a = 0.553\text{nm}$, $b = 0.557\text{nm}$, and

$c = 0.785\text{nm}$. However, a grid becomes false cube perovskite (pseudo-cubic perovskite) structure according to thin-film-izing, stress, or other effects. The lattice constant a of the a -axis of this false cube perovskite structure is 0.396nm in 600°C . Therefore, between a PZT thin film and SrRuO_3 thin film, the misfit of a lattice constant exists at the time of membrane formation.

[0030] The general deformation pattern of a thin film crystal lattice in case misfit exists between a substrate and an epitaxial growth thin film is explained using drawing 2. In drawing 2, the case where (a) is the system which the substrate and the thin film became independent of is shown, (b) shows the case where a thin film absorbs misfit by elastic distortion, and (c) shows the case where misfit is absorbed by transposition. In (b), the crystal lattice of a thin film was extended by c shaft orientations, and it has contracted in an a -axis and b shaft orientations. That is, in this state, the compressive stress of 2-dimensional one has arisen in the crystal lattice of a thin film. The state of (b) is produced when a film is thin. If misfit is completely absorbed by transposition as shown in (c), it will become the thin film of non-stress which has the same lattice constant as the state which shows in (a). The state of (c) is produced when a film is thick.

[0031] Thus, the PZT thin film to which the misfit of a lattice constant exists between substrates (Si/SrRuO_3) is in the state (when misfit is absorbed by elastic distortion) where 2-dimensional compressive stress exists, and a non-stress state, in the state where it held to membrane formation temperature (when misfit is absorbed by transposition). And as mentioned above, in the process cooled from membrane formation temperature to a room temperature, it originates in a difference with the big coefficient of thermal expansion of Si and PZT, and the force of making a PZT thin film producing a 2-dimensional tensile stress works. For this reason, at a room temperature, a tensile stress will arise that it is in a non-stress state as shown in drawing 2 (c) in membrane formation temperature, and spontaneous polarization will become small. Generating of the tensile stress accompanying [that it is in the state which compressive stress as shown in drawing 2 (b) in membrane formation temperature has produced on the other hand] cooling is cancellable.

[0032] Then, in this invention, in consideration of the smallness of the coefficient of thermal expansion of Si single crystal substrate, both combination was chosen so that the misfit of the lattice constant between the oxide conductivity thin films and ferroelectric thin films in membrane formation temperature might become suitable, and it may be in the state by which it is specifically shown in drawing 2 (b). Compressive stress of the ferroelectric at the time of membrane formation can be made into the suitable value which can cancel the influence of Si single crystal substrate in the case of cooling by this, and the ferroelectric thin film of a non-stress state or a room temperature can realize substantially the ferroelectric thin film which compressive stress has produced at a room temperature on Si substrate. For this reason, according to this invention, it becomes possible to form a PZT thin film as an epitaxial film of orientation (001) on Si single crystal substrate. Therefore, according to this invention, in case it applies to a device, it becomes possible using very important Si single crystal substrate to form the very big ferroelectric thin film of spontaneous polarization on it.

[0033] On the other hand, compared with the case where the difference of the coefficient of thermal expansion between both uses Si substrate in the combination of the MgO substrate and ferroelectric thin film which are known conventionally, it is remarkably small. For this reason, it is not necessary to limit the grade of both misfit in membrane formation temperature in consideration of the difference of contraction from the substrate and ferroelectric thin film in the cooling process from membrane formation temperature, and such a proposal is not actually made conventionally.

[0034] Moreover, when a film is formed thickly, it is easy to produce transposition, and for this reason, the compressive stress by misfit is easy to be eased. Since the tensile stress produced during cooling though some transposition arises at membrane formation temperature and the compressive stress by misfit is eased when a MgO substrate is used is small, when it cools to a room temperature, a big tensile stress does not exist. For this reason, when a MgO substrate is used, finally a big tensile stress does not arise on the conditions which a ferroelectric thin film is thick and transposition tends to produce. On the other hand, since Si substrate is used in this invention, the tensile stress produced by contraction of a substrate at the time of cooling is large. Therefore, big compressive stress must arise at the time of

membrane formation.

[0035] The compressive stress in the ferroelectric thin film accumulated by misfit is so desirable that a ferroelectric thin film is thin for canceling the influence of Si single crystal substrate in the case of cooling since it is hard to be eased so that a ferroelectric thin film is thin. However, since a thin ferroelectric thin film tends to be influenced of the front-face nature of the oxide conductivity thin film which is a ground, its front-face nature of an oxide conductivity thin film must be good. To such a demand, the front-face nature which was excellent when it formed in Si single crystal substrate front face is obtained, and the ruthenium acid strontium thin film used by this invention can realize flat nature of molecule level, even when a thin ferroelectric thin film is formed on it.

[0036] And on a ruthenium acid strontium thin film, even if it was a comparatively thick ferroelectric thin film, it was hard to produce the misfit relief by generating of transposition, and it turns out that the influence which the thickness of a ferroelectric thin film has on accumulation of compressive stress is small. It is thought that this effect is realized since transposition cannot go into the interface of a ferroelectric thin film and a ruthenium acid strontium thin film easily since the flat nature of a ruthenium acid strontium thin film front face is very good, and a ferroelectric thin film with more high integrity grows epitaxially. Moreover, it is thought that a crystal lattice carries out elastic deformation of this effect both since a ferroelectric thin film and a ruthenium acid strontium thin film are perovskite oxides (false cube perovskite structure which the ruthenium acid strontium thin film mentioned above), and it is realized since a grid carries out elastic deformation without transposition and accumulation of stress is performed when a plastic-deformation limitation is high, namely, the big stress by misfit, the difference in a coefficient of thermal expansion, etc. arises.

[0037] By this invention, the ferroelectric thin film which compressive stress has produced is substantially realizable at a room temperature at the ferroelectric thin film of a non-stress state, or a room temperature on Si substrate with such an operation. For this reason, according to this invention, it becomes possible to form a PZT thin film as an epitaxial film of orientation (001) on Si single crystal substrate, for example.

[0038] Controlling membrane stress and aiming at a property improvement, in case a dielectric thin film is formed is indicated by JP,8-195328,A. Invention of the 1st given [this] in an official report is a thing of making a crystal lattice distorted so that the interval of the crystal face of a direction parallel to the field which the interface of a dielectric film and a capacitor electrode makes may become long, and on the other hand, making a crystal lattice distorted so that the interval of the aforementioned crystal face may become short, when a capacitor dielectric film consists of a capacitor electrode and a ferroelectric perovskite crystal in the capacitor dielectric film which consists of a thin film of a capacitor electrode and a paraelectric perovskite crystal. That is, this invention makes compressive stress exist in a film surface in a paraelectric thin film, and makes a tensile stress exist in a film surface in a ferroelectric thin film. If a ferroelectric is made to produce a tensile stress, although a dielectric constant will improve, spontaneous polarization falls. Invention given [this] in an official report does not aim at improvement in a spontaneous-polarization value for the purpose of applying to ferroelectric random-access memory aiming at improvement in a dielectric constant for the purpose of applying to the usual DRAM etc.

[0039] Although the example which used Si single crystal substrate for this official report is also indicated, that the dielectric film is carrying out orientation (001) in the example of this official report is only the case (the 6th example) where carried out the laminating of the Pt (001) film on the MgO (001) film, and a dielectric film (KTaO₃) is formed on this.

[0040] Moreover, invention which improves a property is indicated by by controlling the stress of a ferroelectric thin film also to JP,8-139292,A.

[0041] The conductive substrate which invention indicated by the claim 1 of this official report becomes from a conductive material which has the crystal structure to which a front face belongs to the field (001) or cubic system of tetragonal system at least, The dielectric film which consists of a dielectric material which has the perovskite type crystal structure belonging to the tetragonal system or cubic system which grew epitaxially on this conductive substrate, In the thin film capacitor possessing the up electrode formed on this dielectric film the Curie temperature of aforementioned dielectric material

original below 150 degrees C The lattice constant as of conductive material original expressed with a axial length of the crystal structure of the lattice constant ad of dielectric material original, tetragonal system, or cubic system expressed with a axial length of the perovskite type crystal structure is the thin film capacitor with which are satisfied of the relational expression of $1.002 \leq ad/as \leq 1.015$. Moreover, invention indicated by the claim 7 of this official report The dielectric film which consists of a dielectric material which is the perovskite type crystal structure of the tetragonal system which grew epitaxially on the 1st electrode and this 1st electrode, or hexagonal system, In the thin film capacitor possessing the 2nd electrode formed on this dielectric film The thickness of the aforementioned dielectric film is 15nm or more. The c axial length Ce of a dielectric material after epitaxial growth, c axial length or the hexagonal system a axial length Co of tetragonal system of dielectric material original before the epitaxial growth corresponding to this c axial length Ce is the thin film capacitor with which are satisfied of the relational expression of $Ce/Co \geq 1.02$.

[0042] A thin film capacitor given [this] in an official report has the ferroelectric thin film to which the a-axis of a grid which has the perovskite type crystal structure was shrunk, and c axis was extended, as shown in the column of an operation of this official report. In this official report, it is making for a remanence and its temperature dependence to be improvable etc. into the effect.

[0043] In order to obtain such a ferroelectric thin film, in this official report, a single crystal Si layer is formed on the insulating layer (oxidization Si layer) formed in Si substrate front face, and the ferroelectric thin film is formed on it through the lower electrode which consists of a barrier layer which consists of a nickel silicide etc., Pt, etc. As the formation method of a single crystal Si layer, the method of subsequently making it single-crystal-ize through solid phase growth from Si substrate interface by annealing is indicated by carrying out the selective growth of the amorphous silicon layer to the method of carrying out the direct selective growth of the single crystal Si layer first.

[0044] However, according to research of this invention persons, even if it used the method given [this] in an official report, good Si single crystal layer of front-face nature could not be obtained, therefore a crystalline good ferroelectric thin film was not able to be obtained on it. And although c axial-length ratio (Ce/Co) limited by the claim 7 of this official report was also unrealizable, that c axial-length ratio is indicated also in the example of this official report is only the case where oxide substrates, such as MgO, are used.

[0045] It is only examples 7, 8, and 9 that there is designation of a purport using Si single crystal substrate among the examples of this official report. In the example 7, are formed a TiN film with a thickness of 400nm on Si single crystal substrate, and calcium_{0.5}Y_{0.5}TiO₃ film with a thickness of 200nm is formed as a lower electrode on this. Besides Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ dielectric film with a thickness of 200nm is formed, thickness of a dielectric film is set to 100nm in the example 8, and composition of a dielectric film is changed into Ba_{0.45}La_{0.05}Sr_{0.5}TiO₃ in the example 9. In these examples, when each film is formed, the lower electrode and the dielectric film are amorphous, and as a result of performing 700 degrees C and annealing for 1 minute using the infrared-lamp annealer, they suppose that it single-crystal-ized. However, after forming the layered product of an amorphous film unlike the method of growing a thin film epitaxially sequentially from Si single crystal substrate side like this invention, and finally forming the ferroelectric thin film of a single crystal, the use of misfit mentioned above by the method of annealing this is impossible. For this reason, by the method of using annealing indicated by this official report, single-crystal-izing of a ferroelectric thin film is difficult, or it is thought that it is impossible. Actually, c axial-length ratio is not indicated by the examples 7-9 of this official report, but there is no publication of the purport from which the single orientation film was obtained in them.

[0046] Thus, unlike the Prior art which controls the stress of the ferroelectric thin film on a MgO substrate, this invention realizes the high oxide conductivity thin film of flat nature on Si substrate, and uses this. [whether the crystal lattice in an epitaxial ferroelectric thin film is made distorted so that the interval of the crystal face parallel to a film may be extended, and] or as a single (001) orientation film which does not take domain structure by considering as an almost undistorted state While enabling increase of the spontaneous-polarization value of a ferroelectric thin film, or fall prevention of a spontaneous-polarization value, it makes it possible to realize surface flat nature, and the effect which

could not be made conventionally is realized.

[0047] Moreover, it can set to this invention and can also form on an oxide conductivity thin film, not only a ferroelectric thin film but other functional films, for example, superconductivity thin film etc., etc. For example, since it becomes a thin film with little [it is flat and] degradation by stress like the case of a ferroelectric thin film when a superconductivity thin film is formed, the outstanding superconductivity property is acquired.

[0048] The membrane structure object acquired by this invention demonstrates the outstanding property in various fields, such as a nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator, an optical switch, OEIC, and a record medium using polarization reversal.

[0049]

[Embodiments of the Invention] The membrane structure object of this invention has at least Si substrate and the oxide conductivity thin film formed on this substrate. It is desirable that a middle thin film or a ground thin film is prepared between a substrate and an oxide conductivity thin film, and it is more desirable that the laminating is carried out in the order of a substrate, a middle thin film, a ground thin film, and an oxide conductivity thin film. A ferroelectric thin film is prepared in contact with this on an oxide conductivity thin film. Hereafter, the manufacture method is explained to each thin film and a substrate row in detail.

[0050] The material of the substrate used by the substrate this invention is used so that the field (100) of Si single crystal may turn into a substrate front face.

[0051] As for composition of the oxide conductivity thin film which the membrane structure object of an oxide conductivity thin film this invention has, it is desirable to make ruthenium acid strontium (henceforth SRO) into a principal component. It is used as a buffer crystal for forming as an epitaxial film, and an oxide conductivity thin film can use as an electrode layer simultaneously, a ferroelectric thin film, other functional films, for example, a superconductor thin film etc., etc.

[0052] As for an oxide conductivity thin film, it is desirable that the specific resistance in bulk is 10^{-5} - 10^{-2} ohmcm. Moreover, it is desirable that they are the specific resistance 10^{-5} as a thin film - 10^{-2} ohmcm.

[0053] An oxide conductivity thin film is an epitaxial film, and is a single (001) orientation film. The flat nature of molecule level is obtained by using the field (001) of SRO as a thin film front face. Moreover, when a ferroelectric thin film is formed on it, the crystal growth of the ferroelectric thin film can be carried out by orientation (001). (001) Since the polarization shaft orientations of the ferroelectric thin film of orientation become a substrate front face and a perpendicular, it is advantageous to the property of the device which uses this diaphragm structure.

[0054] In addition, in this specification, an epitaxial film needs to be a single orientation film in the first place. The single orientation film in this case is a film of the maximum peak intensity of the field which the peak intensity of reflection of things other than the field made into the purpose makes the purpose which is 5% or less preferably 10% or less, when measurement by the X diffraction is performed. for example, 10% or less of the maximum peak intensity of field (00L) reflection [by the single (001) orientation film, i.e., a c-th page single orientation film,] of the intensity of reflective peaks other than a field (00L) by membranous 2 theta-theta X diffraction -- desirable -- 5% or less -- it is . in addition, this specification -- setting (00L) -- etc. (002) etc. -- it is the display which names an equivalent field generically (001) When the inside of a film surface is made into a X-Y side and the Z-axis is set as the direction of thickness, a crystal is equal to both the X-axis, a Y-axis, and Z shaft orientations, and needs to be carrying out orientation to the second. Such orientation can be checked by a spot or a streak pattern being shown by RHEED evaluation. It can be called an epitaxial film if these conditions are satisfied. In addition, RHEED is a reflective high-speed electron diffraction (Reflection HighEnergy Electron Diffraction), and RHEED evaluation is the index of the orientation of the crystallographic axis in a film surface.

[0055] In order that an oxide conductivity thin film may raise the crystallinity of functional films, such as a ferroelectric thin film formed on it, as a buffer crystal, its crystallinity is good and it is desirable that a front face is flat on molecule level.

[0056] The crystallinity of a thin film can be evaluated by the half-value width of the rocking curve of the reflective peak in XRD (X diffraction), and the pattern of the image by RHEED. Moreover, the streak nature of a RHEED image and the surface roughness (ten-point average of roughness height) measured by AFM can estimate front-face nature.

[0057] As for an oxide conductivity thin film, it is desirable to have the crystallinity of the grade from which the half-value width of the rocking curve of reflection of the field by the X diffraction (002) becomes 1.50 degrees or less. Moreover, 10nm or less of surface roughness Rz (the ten-point average of roughness height, a criteria length of 5000nm) measured by AFM is 5nm or less preferably. In addition, a front face is desirable and, as for such surface roughness, it is more preferably desirable to have realized in 95% or more of field still more preferably 90% or more 80% or more. The above-mentioned surface roughness is a value which measures ten or more arbitrary places distributed over the average over the with a 10cm area [or more 2] field, when each class is formed over the whole substrate surface. In this specification, when ten or more places are measured as mentioned above as Rz is 10nm or less at 80% or more on the front face of a thin film, it means that Rz is 10nm or less in 80% or more of the part. In addition, surface roughness Rz is specified to JIS B 0610.

[0058] Although there are not half-value width of a rocking curve and especially a lower limit of Rz, and it is so desirable that it is small, now, generally, about 0.7 degrees especially of lower limits of about 0.4 degrees and Above Rz of the lower limit of the half-value width of a rocking curve are about 0.10nm.

[0059] A RHEED image is a streak, and moreover, when sharp, the crystallinity of each class and surface flat nature will be excellent.

[0060] The oxide conductivity thin film which is excellent on Si substrate at the surface flat nature in the above molecule level is realizable by controlling by this invention to mention composition of an oxide conductivity thin film later.

[0061] SRO is an oxide containing Sr and Ru, generally is $\text{Sr:Ru:O}=1:1:3$, and is the false cube perovskite type crystal structure. Since an oxygen defect or superfluous oxygen usually exists in SRO, the ratio of O to Ru is usually 2.7 to about 3.3.

[0062] When atomic-ratio Sr/Ru in SRO used for an oxide conductivity thin film in this invention is expressed as $F(\text{Sr/Ru})$, it is $F(\text{Sr/Ru})=0.91-0.97$ preferably, is $F(\text{Sr/Ru})=0.92-0.96$ preferably, and is $F(\text{Sr/Ru})=0.93-0.95$ more preferably. Change of the front-face nature of the SRO thin film when changing $F(\text{Sr/Ru})$ into drawing 3 - drawing 5 is shown. These drawings are the AFM images of an oxide conductivity thin film. The shade scale showing the grade of the irregularity in each drawing is shown in drawing 6. These drawings show that the front face where the value of $F(\text{Sr/Ru})$ is [the 0.94 neighborhoods] flat is obtained. Even if $F(\text{Sr/Ru})$ is too small, even if too large, the front-face nature of a thin film will become bad again. It is possible by control of manufacture conditions to make $F(\text{Sr/Ru})$ into the above-mentioned range, in order to obtain a flat front face. $F(\text{Sr/Ru})$ can be controlled with stably sufficient repeatability very easily by specifically using the manufacture method mentioned later. It can ask for the content of Sr and Ru by the X-ray fluorescence analysis. In the false cube perovskite structure in a SRO thin film, a part of A site (Sr site) may be replaced by at least one sort of Ba, calcium, and rare earth elements (Sc and Y are included), and a part of B site (Ru site) may be replaced by at least one sort of Ti and Zr. By substitution in these elements, it becomes controllable [the conductivity as an electrode of an oxide conductivity thin film control of a work function, and the lattice constant as a buffer crystal], and can use for property optimization of the device which uses this diaphragm structure. In addition, when Sr and Ru are replaced and the above-mentioned $F(\text{Sr/Ru})$ is computed, these substitution elements are converted into Sr and Ru, and are considered.

[0063] Generally, although the thickness of an oxide conductivity thin film is about 50-500nm preferably, it is desirable that it is thin to the grade by which crystallinity and front-face nature are not spoiled by the grade by which the conductivity as an electrode is not spoiled again.

[0064] It is desirable to prepare a ground thin film between a ground thin film substrate and an oxide conductivity thin film. A ground thin film exists in contact with an oxide conductivity thin film.

[0065] A ground thin film has the perovskite type crystal structure. A perovskite type structure is

expressed with a chemical formula ABO_3 . Here, A and B express a cation respectively. One or more sorts chosen from calcium, Ba, Sr, Pb, K, Na, Li, La, and Cd as A in this invention, especially Ba or Sr is desirable, and one or more sorts chosen from Ti, Zr, Ta, and Nb as B, especially Ti are desirable. That is, as for a ground thin film, it is desirable to form a barium titanate or a strontium titanate as a principal component, and being especially formed of a barium titanate is desirable.

[0066] atomic-ratio A/B in such a perovskite type compound -- desirable -- 0.8-1.3 -- it is 0.9-1.2 more preferably Less than by 0.8, if it becomes impossible to desire an improvement effect of crystallinity [A/B] and A/B exceeds 1.3, formation of a homogeneous thin film will become difficult. It can ask for the composition ratio of A/B from an X-ray fluorescence analysis. Composition of O in ABO_3 is not limited to 3. Since there are some which construct the perovskite structure stabilized in an oxygen defect or hyperoxia depending on perovskite material, as for the value of x, in $ABOX$, it is desirable that it is 2.7-3.3.

[0067] It is desirable that the c-th page carries out orientation to single (001) orientation, i.e., a substrate front face, and parallel individually when it is a tetragonal phase, and when it is a cubic, it is desirable that the a-th page carries out orientation to single (100) orientation, i.e., a substrate front face, and parallel individually, and even when it is any, it is more desirable [a ground thin film] that it is an epitaxial film. Moreover, as for the orientation relationship of a ground thin film and Si (100) substrate, it is desirable that they are tetragonal $[100]//Si [010]$, or cubic $[010]//Si [010]$. That is, as for a thin film and a substrate, it is desirable that shafts are parallel in a field. Such a laminated structure is effective for raising the crystallinity of the oxide conductivity thin film further formed on this structure, or a ferroelectric thin film, and forming these as a single orientation film or an epitaxial film. Since a ground thin film has good grid adjustment with an oxide conductivity thin film, a crystalline high oxide conductivity thin film and a crystalline ferroelectric thin film are obtained.

[0068] It is desirable that a middle thin film is prepared between a middle thin film substrate and an oxide conductivity thin film. When preparing a ground thin film, a ground thin film will be located between a middle thin film and an oxide conductivity thin film. A middle thin film consists of a zirconium-oxide system thin film, or this and a rare earth oxide system thin film.

[0069] A zirconium-oxide system thin film makes a principal component the zirconium oxide (stabilized zirconia) which made the zirconium oxide the principal component or was stabilized by rare earth elements (Sc and Y are included). By preparing this thin film, ablation of the ground thin film prepared on it, an oxide conductivity thin film, and a ferroelectric thin film can be prevented. Moreover, since this thin film has good grid adjustment with the ground thin film which consists of a barium titanate etc., a crystalline high oxide conductivity thin film and a crystalline ferroelectric thin film are obtained as a result.

[0070] A zirconium oxide and a stabilized zirconia have the desirable thing of the composition expressed with $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (R is the rare earth elements containing Sc and Y, and is $x=0$ to 0.75, and $\delta=0-0.5$). About x and delta, it mentions later. It is desirable that it is at least one sort chosen from Pr, Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, and Er as R.

[0071] As for a zirconium-oxide system thin film, it is desirable to have single crystal orientation. Since a grain boundary exists in the thin film which has two or more crystal faces, this is the ground thin film on it, an oxide conductivity thin film, and because epitaxial growth of the ferroelectric thin film on it becomes impossible further. Specifically, when it is a tetragonal phase or monoclinic system and is a single (001) orientation film and a cubic, it is desirable that it is a single (100) orientation film, and even when it is any, it is more desirable that it is an epitaxial film. If such a good crystalline zirconium-oxide system thin film can be formed, the disturbance of the physical quantity by the grain boundary etc. is lost, and a good ground thin film, an oxide conductivity thin film, and a ferroelectric thin film can be formed on a zirconium-oxide system thin film.

[0072] When the laminating of a middle thin film ($Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$) and the ground thin film ($BaTiO_3$) is carried out to Si (100) substrate front face one by one, as for these orientation relationships, it is desirable that they are $BaTiO_3(001)//Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}(001)//Si (100)$, and $BaTiO_3 [100]//Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}[100]//Si [010]$. Although this is the case where each of middle thin films and ground thin films is

tetragonal phases, even when these thin films are cubics, it is the same at the point that it is desirable that shafts are parallel in a field.

[0073] When it is going to obtain the BaTiO₃ epitaxial film of orientation (001), in the analogy from the conventional examples, such as YBCO, the orientation relationship BaTiO₃(001)//Zr_{1-x}R_xO₂-delta (001)// Si (100), And it is set to BaTiO₃ [110]//Zr_{1-x}R_xO₂-delta[100]// Si [010], and it is presumed that 45 degrees rotates within the c-th page to the grid of Zr_{1-x}R_xO₂-delta, and the unit lattice of BaTiO₃ can take adjustment of a grid, and grows epitaxially. However, according to the experiment of this invention persons, such an orientation relationship is difficult to constitute and it found out that it could constitute from relation between BaTiO₃(001)//Zr_{1-x}R_xO₂-delta(001)// Si (100), and BaTiO₃ [100]//Zr_{1-x}R_xO₂-delta[100]// Si [010].

[0074] Although the lattice constant of an a-axis is 0.52 by the Zr_{1-x}R_xO₂-delta film and is 0.40 by BaTiO₃ film, misfit becomes 8.4% in the relation between BaTiO₃ [110]//Zr_{1-x}R_xO₂-delta[100]// Si [010] which rotates and carries out grid adjustment in 45-degree side. however, in BaTiO₃ [100]//Zr_{1-x}R_xO₂-delta[100]// Si [010] The a-th page of BaTiO₃ crystal and the a-th page of a Zr_{1-x}R_xO₂-delta crystal are adjusted as they are, without rotating, and BaTiO₃ grid (0.4x4=1.60[nm]) adjusts it to Zr_{1-x}R_xO₂-delta₃ grid (0.52x3=1.56[nm]) in this case. At this time, misfit is well matched with 2.6%. Therefore, epitaxial BaTiO₃ film of orientation (001) can be obtained by using the relation between BaTiO₃ [100]//Zr_{1-x}R_xO₂-delta[100]// Si [010].

[0075] Cubic -> tetragonal -> monoclinic system and phase transition are produced applying [2] it to a room temperature from an elevated temperature. It is the stabilized zirconia which added rare earth elements in order to stabilize a cubic. It depends for the crystallinity of a Zr_{1-x}R_xO₂-delta film on the range of x. Jpn.J.Appl.Phys.27 x becomes a tetragonal phase or a monoclinic system crystal in the composition region which is less than 0.2 as reported to (8) L1404-L1405 (1988). Until now, in 0.2 or more cubic fields, the epitaxial film of single orientation is obtained for x. However, although x is a cubic in the field exceeding 0.75, single orientation is not acquired but the crystal of orientation (111) mixes it, for example (100). On the other hand, in the field used as a tetragonal phase or monoclinic system, it is J.Appl.Phys.58. (6) Orientation sides other than what it is going to obtain mix, and the epitaxial film of single orientation is not obtained as stated also to 2407-2409 (1985).

[0076] Therefore, as for x, from the point of crystal orientation, it is desirable in Zr_{1-x}R_xO₂-delta that it is 0.2-0.75. The more desirable ranges of x are 0.2-0.50. If a zirconium-oxide system thin film is an epitaxial film, it will be easy to grow epitaxially the ground thin film, oxide conductivity thin film, and ferroelectric thin film which are formed on it.

[0077] In order for the rare earth elements which a stabilized zirconia contains to make the lattice constant of the thin film prepared on the lattice constant of Si substrate, and a zirconium-oxide system thin film, and the lattice constant of a zirconium-oxide system thin film match preferably, the kind and addition are chosen. For example, as for with an above-mentioned lattice constant of 0.52nm Zr_{1-x}R_xO₂-delta, R is Y and x is the thing of 0.3. Although a lattice constant is changeable if x is changed with the kind of R fixed, the field of matching in change of only x which can be adjusted is narrow. Here, if it changes to Y and Pr is used, it is possible to enlarge a lattice constant and matching with BaTiO₃ crystal of a ground thin film can be optimized.

[0078] In addition, although the zirconium oxide which does not include an oxygen defect is expressed with a chemical formula ZrO₂, it becomes the range in which the amount of oxygen changed and usually described above delta in Zr_{1-x}R_xO₂-delta with the kind, amount, and valence of the rare earth elements which added the zirconium oxide which added rare earth elements.

[0079] In Zr_{1-x}R_xO₂-delta, as mentioned above, crystallinity did not become fitness, and good front-face nature was not obtained in the field whose x is less than 0.2, and especially the composition region of a high grade where the ratio of Zr in the composition element except oxygen exceeds 93-mol%, either. However, as a result of this invention persons' repeating examination, by applying the manufacture method mentioned later showed the above-mentioned single orientation and that epitaxial growth became still more possible and a value also with good front-face nature was acquired. There is a merit which is described below in ZrO₂ film of a high grade.

[0080] It is desirable, when insulation resistance also becomes high and a leakage current also needs an insulating property from a bird clapper small so that the purity of ZrO_2 is so high that the ratio of Zr in the composition element except oxygen is high. Moreover, since the hysteresis of the C-V property of seeing when YSZ (Y stabilized zirconia) is used as an insulator is lost when ZrO_2 is used as an insulator in metal-insulator-semiconductor structure (MIS structure), an interface property is excellent as an MIS element. It is possible that the stress generated by the difference in a coefficient of thermal expansion between Si substrate and a zirconium-oxide system thin film is eased by the phase transition of ZrO_2 as this reason, and that there are few oxygen defects of ZrO_2 . Since stress was not eased since there was no phase transition, and YSZ has added rare earth elements, it has many oxygen defects. Moreover, also in metal-ferroelectric-metal-insulator-semiconductor structure (MFMIS structure) and metal-ferroelectric-insulator-semiconductor structure (MFIS structure), since the C-V hysteresis of information-separator portion is lost when ZrO_2 is used as an insulator, the C-V hysteresis by polarization reversal of a ferroelectric is acquired effectively, and is desirable.

[0081] therefore, the ratio of Zr in the composition element excluding the oxygen in a zirconium-oxide system thin film when good crystallinity and front-face nature are obtained -- desirable -- 93mol% ** -- more -- desirable -- more than 95mol% -- further -- desirable -- more than 98mol% -- it is more than 99.5mol% most preferably Oxygen and the composition element except Zr are usually rare earth elements, P, etc. In addition, now, the upper limit of the ratio of Zr is about 99.99mol%. Moreover, with the present high grade-ized technology, since separation with ZrO_2 and HfO_2 is difficult, the purity of ZrO_2 has usually pointed out the purity in Zr+Hf. Therefore, although the purity of ZrO_2 in this specification is the value computed by having considered that Hf and Zr were these elements, since HfO_2 functions completely like ZrO_2 in the zirconium-oxide system thin film in this invention, a problem does not have it.

[0082] In addition, when forming a middle thin film, the oxygen in a middle thin film is spread near the substrate front face of Si single crystal substrate, near a substrate front face oxidizes shallowly (for example, about 5nm or less), and oxide layers, such as SiO_2 , may be formed. Moreover, depending on the method of membrane formation, Si oxide layer may remain on Si substrate front face at the time of middle thin film formation.

[0083] As described above, when the stabilized zirconia described above as a middle thin film is used, a hysteresis is seen by the C-V property and it is inferior to a ZrO_2 high-grade film in this point. In this case, the hysteresis of a C-V property can be abolished by carrying out the laminating of the rare earth oxide system thin film mentioned later on a zirconium-oxide system thin film. Moreover, matching of the grid adjustment between ferroelectric thin films becomes better by carrying out the laminating of the rare earth oxide system thin film.

[0084] As for a rare earth oxide system thin film, it is desirable to consist of substantially rare earth oxides of Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu which contain at least one sort of Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, and Er especially at least one sort. In addition, the ratio is arbitrary when using two or more sorts of rare earth elements.

[0085] When the laminating of the rare earth oxide system thin film is carried out, an element distribution may be a uniform film and a zirconium-oxide system thin film may be an inclination structure film from which composition changes in the direction of thickness. When considering as an inclination structure film, while applying to a rare earth oxide system thin film side from a substrate side and increasing gradually or gradually the rare-earth-elements content in a zirconium-oxide system thin film, Zr content is decreased gradually or gradually. By considering as such an inclination structure film, it becomes easy for the misfit of the grid between a zirconium-oxide system thin film and a rare earth oxide system thin film to become small, or to stop existing, and to make a rare earth oxide system thin film into the epitaxial film of high crystallinity.

[0086] In addition, a rare earth oxide system thin film is formed on a zirconium-oxide system thin film because the film of single (001) orientation or single (100) orientation cannot be formed but it becomes the film of cubic orientation (111) only by the rare earth oxide system thin film.

[0087] As for the rare earth elements added to a rare earth oxide system thin film, it is desirable to use

the same thing as the rare earth elements added to a zirconium-oxide system thin film.

[0088] You may introduce an additive into a zirconium-oxide system thin film and a rare earth oxide system thin film for a property improvement. For example, if alkaline-earth elements, such as calcium and Mg, are doped to these thin films, a membranous pinhole can decrease and leak can be suppressed. Moreover, aluminum and Si are effective in raising membranous resistivity. Furthermore, transition-metals elements, such as Mn, Fe, Co, and nickel, can form the level (trap level) by the impurity into a film, and conductive control is attained by using this level.

[0089] In order that the crystallinity of a ground thin film and a middle thin film, front-face nature, a thickness ground thin film, and a middle thin film may raise the crystallinity of the thin film formed on it, its crystallinity is good and it is desirable that a front face is flat.

[0090] The half-value width of the rocking curve of the reflective peak in XRD (X diffraction) and the pattern of the image by RHEED can investigate the crystallinity of a thin film. Moreover, front-face nature can be investigated by the streak nature of a RHEED image, and the surface roughness (ten-point average of roughness height) measured by AFM.

[0091] As for the crystallinity of a ground thin film and a middle thin film, it is desirable that it is that from which the half-value width of the rocking curve of reflection of the field by the X diffraction (002) becomes 1.50 degrees or less. Moreover, about a ground thin film and a middle thin film, when surface roughness R_z (the ten-point average of roughness height, a criteria length of 500nm) is measured by AFM, it is desirable that it is 2nm or less, and it is more desirable that it is 0.60nm or less. In addition, the front face of each thin film is desirable, and, as for such surface roughness, it is more preferably desirable to have realized in 95% or more of field still more preferably 90% or more 80% or more. The above-mentioned surface roughness is a value which measures ten or more arbitrary places distributed over the average, when each thin film is formed over the whole substrate surface of 2 an area of 10cm.

[0092] Although there are not half-value width of a rocking curve and especially a lower limit of R_z , and it is so desirable that it is small, now, the lower limit of the ten-point average of roughness height R_z with about 0.4 degrees and a criteria length of 500nm of the lower limit of the half-value width of a rocking curve is about 0.10nm.

[0093] A RHEED image is a streak, and moreover, when sharp, the crystallinity of each thin film and surface flat nature will be excellent.

[0094] The thickness of a ground thin film changes with uses, and generally, although it is 50-150nm more preferably, it is preferably desirable that it is thin to the grade by which crystallinity and front-face nature are not spoiled 5-500nm. Moreover, as for the thickness in the case of using a ground thin film as an insulating layer, it is desirable that it is about 50-500nm.

[0095] The thickness of a middle thin film also changes with uses, and generally, although it is 10-50nm more preferably, it is preferably desirable that it is thin to the grade which does not spoil crystallinity and front-face nature 5-500nm. Moreover, as for the thickness in the case of using a middle thin film as an insulating layer, it is desirable that it is about 50-500nm. In addition, when considering as the two-layer composition which described the middle thin film above, as for the thickness of each thin film, it is desirable that it is 0.5nm or more, and, as for the thickness of the whole middle thin film, considering as the above-mentioned range is desirable.

[0096] A ferroelectric thin film ferroelectric thin film is prepared on an oxide conductivity thin film. Even if the oxide conductivity thin film which is a ground is a thin ferroelectric thin film as well as a thick ferroelectric thin film since surface flat nature is good in spite of being formed on Si substrate, it can realize flat nature of the molecule level of a ferroelectric thin film front face.

[0097] Since the misfit relief by generating of transposition cannot take place easily, the ferroelectric thin film formed on an oxide conductivity thin film can accumulate compressive stress. Therefore, compressive stress accumulated at the time of formation can be made into the suitable value which can cancel the influence of Si single crystal substrate in the case of cooling, and the ferroelectric thin film of a non-stress state, the small ferroelectric thin film of a tensile stress, or a room temperature can realize substantially the ferroelectric thin film which compressive stress has produced at a room temperature on Si substrate. For this reason, in this invention, it becomes possible to form a PZT thin film not as the

mixture film of an orientation crystal and an orientation (100) crystal but as an epitaxial film of orientation (001), even if it is on Si single crystal substrate (001). The ferroelectricity excellent in furthermore having controlled stress, for example, the ferroelectric thin film which has a high remanence, is acquired.

[0098] Although what is necessary is just to choose from what especially the material used for a ferroelectric thin film is not limited, but has a ferroelectricity suitably, the following material is suitable, for example.

[0099] (A) Perovskite die materials : BaTiO₃ ;P Pb system perovskite compound;Bi system perovskite compounds, such as bTiO₃, a rare-earth-elements content lead titanate, PZT (zircon lead titanate), and PLZT (zircon titanate-acid lanthanum lead) etc. The above simplicity, composite, various stratified perovskite compounds.

[0100] (B) Tungsten-bronze die materials : tungsten-bronze type oxides, such as SBN (niobic-acid strontium barium) and PBN (niobic-acid lead barium) etc.

[0101] Hereafter, the ferroelectric material of these is explained.

[0102] (A) Generally BaTiO₃, the lead system perovskite compound of PbTiO₃ grade, etc. are expressed with a chemical formula ABO₃ among perovskite die materials. Here, A and B express a cation respectively. As for A, it is desirable that they are one or more sorts chosen from calcium, Ba, Sr, Pb, K, Na, Li, La, and Cd, and, as for B, it is desirable that they are one or more sorts chosen from Ti, Zr, Ta, and Nb. What is necessary is to choose suitably [for the purpose of what shows a ferroelectricity in a shell and a service temperature among these], and just to use in this invention.

[0103] Ratio A/B in such a perovskite type compound is 0.8-1.3 preferably, and is 0.9-1.2 more preferably.

[0104] Since it becomes possible to be able to secure the insulation of a dielectric and to improve crystallinity by making A/B into such a range, a dielectric property or strong dielectric characteristics is improvable. On the other hand, less than by 0.8, if it becomes impossible to desire an improvement effect of crystallinity [A/B] and A/B exceeds 1.3, formation of a homogeneous thin film will become difficult. Such A/B is realized by controlling membrane formation conditions.

[0105] In addition, although the ratio x of O in ABO_x is altogether expressed as this specification as 3 like PbTiO₃, x is not limited to 3. Since there are some which construct the perovskite structure stabilized in an oxygen defect or hyperoxia depending on perovskite material, in ABO_x, the value of x is usually 2.7 to about 3.3. In addition, A/B can be calculated from an X-ray fluorescence analysis.

[0106] As an ABO₃ type perovskite compound used by this invention A A1+B5+O3, A2+B4+O3, and A3+B3+ -- O3, A_xBO₃, A (B'^{0.67}B''^{0.33})O₃, A (B'^{0.33}B''^{0.67})O₃, A (B₃+0.5 B₅ +0.5)O₃, and A (B₋₂+0.5 B₆ +0.5)O₃ -- (B₁+0.5B₇+0.5) You may be any of O₃, A₃+(B₋₂ +0.5B₄+0.5) O₃, A (B₁+0.25 B₅ +0.75)O₃, A (B₃+0.5B₄+0.5)O_{2.75}, and A(B₋₂+0.5 B₅ +0.5) O_{2.75} grade.

[0107] Specifically, they are Pb system perovskite compounds, such as PZT and PLZT, CaTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃, KTaO₃, BiFeO₃, NaTaO₃, SrTiO₃, CdTiO₃, KNbO₃, LiNbO₃ and LiTaO₃, these solid solutions, etc.

[0108] In addition, Above PZT is the solid solution of PbZrO₃-PbTiO₃ system. Moreover, Above PLZT is the compound with which La was doped by PZT, and if the notation of ABO₃ is followed, it is expressed, for example (Pb_{0.89-0.91}La_{0.11-0.09}) (Zr_{0.65}Ti_{0.35}) like O₃.

[0109] Moreover, generally Bi system stratified compound is a formula among stratified perovskite compounds. It is expressed with Bi₂A_m-1B_mO_{3m+3}. In the above-mentioned formula, m is the integer of 1-5, A is either Bi, calcium, Sr, Ba, Pb and rare earth elements (Sc and Y are included), and B is either Ti, Ta and Nb. Specifically, Bi₄Ti₃O₁₂, SrBi₂Ta₂O₉, SrBi₂Nb₂O₉, etc. are mentioned. In this invention, any of these compounds may be used and these solid solutions may be used.

[0110] The perovskite type compounds with desirable using for this invention are a titanate or a titanate content perovskite type compound, BaTiO₃ and SrTiO₃, PLZT, PZT, CaTiO₃ and PbTiO₃, a rare-earth-elements content lead titanate, etc. [for example,] As a rare earth content lead titanate, what contains O in R (at least one sort of rare earth elements as which R was chosen from Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb, Y, Sm, Gd, Er, and La), Pb, and Ti row is desirable. Among these, PLZT, PZT and PbTiO₃, and a rare-

earth-elements content lead titanate are more desirable. Especially PZT is suitable for memory in respect of spontaneous polarization, a dielectric constant, and the Curie point. And in this invention, epitaxial film-ization of impossible PZT is conventionally realizable. By epitaxial film-ization, the badness of the leak which was a problem in the conventional PZT thin film which is not single orientation, and the defatigation property by polarization reversal can be improved, and the high property of PZT original can be used.

[0111] As a rare-earth-elements content lead titanate, it is desirable that the rate of an atomic ratio uses the range of $(\text{Pb}+\text{R})/\text{Ti}=0.8-1.3$ and $\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{R})=0.5-0.99$ and the thing of the composition which is in the range of $(\text{Pb}+\text{R})/\text{Ti}=0.9-1.2$ and $\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{R})=0.7-0.97$ especially. The rare-earth-elements content lead titanate of this composition is indicated by Japanese Patent Application No. No. 186625 [eight to]. By adding rare earth elements to PbTiO_3 by the above-mentioned ratio, E_c can be reduced and, moreover, it becomes possible to suppress reduction of the remanence value P_r accompanying it. Moreover, in the above-mentioned composition, since the rare earth elements which are hard to produce semiconductor-ization are added, the fewer ferroelectric thin film of leak is realized. Moreover, this invention persons traced having influenced the defatigation property of polarization reversal of the kind and amount of rare earth elements to add. In the above-mentioned composition, since the kind and amount of rare earth elements are made the optimal, the ferroelectric thin film excellent in the repeat property is realized.

[0112] R replaces by Pb located in A site of the basic perovskite which consists of PbTiO_3 material, and is made to transform a crystal. PbTiO_3 is a tetragonal phase type perovskite structure, and has a polarization shaft in c shaft orientations. Since the crystal deformation by R substitution decreases the ratio of an a-axis and c axis, although it decreases spontaneous polarization slightly, it can reduce the voltage (E_c) needed for polarization reversal. Since it replaces by the element located in B site of PbTiO_3 by rare earth elements other than R, for example, Ce, on the other hand, and a crystal cannot be transformed effectively and spontaneous polarization falls extremely, it is not desirable to device application.

[0113] In a rare-earth-elements content lead titanate, when $(\text{Pb}+\text{R})/\text{Ti}$ is too small, it becomes impossible to desire a crystalline improvement effect, and if $(\text{Pb}+\text{R})/\text{Ti}$ is too large, formation of a homogeneous thin film will become difficult. Moreover, good dielectric characteristics are obtained by making $(\text{Pb}+\text{R})/\text{Ti}$ into the above-mentioned range. If $\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{R})$ is too small, while spontaneous polarization will become small, a dielectric constant will also become large or more with 1000. On the other hand, if $\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{R})$ is too large, the addition effect of rare earth elements, i.e., the fall effect of E_c , will become inadequate. It is easily realizable by controlling to mention the formation conditions of a ferroelectric thin film later to make $\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{R})$ into the above-mentioned range. It can ask for the content of Pb, Ti, and R by the X-ray fluorescence analysis.

[0114] Although a lead titanate is generally $\text{Pb}:\text{Ti}:\text{O}=1:1:3$, the ratio of oxygen changes with the kinds and amounts of R which are added in this invention, and O/Ti is usually 2.7 to about 3.3.

[0115] In addition, at the rare-earth-elements content lead titanate, below 60 atom % of Ti may be replaced by at least one sort of Zr, Nb, Ta, Hf, and Ce.

[0116] (B) As tungsten-bronze die materials, the tungsten-bronze die materials of Landoit-Borenstein. Vol.16 publication of the collection of ferroelectric material are desirable. Specifically, Nb (Ba, Sr) 2O_6 , Nb(Ba, Pb) 2O_6 , PbNb 2O_6 , PbTa 2O_6 , BaTa 2O_6 , PbNb 4O_{11} , PbNb 2O_6 , SrNb 2O_6 , BaNb 2O_6 grades, and these solid solutions are desirable, and SBN [(Ba, Sr)Nb 2O_6] and PBN [(Ba, Pb)Nb 2O_6] are desirable especially.

[0117] Although it is desirable that it is the crystallization film in which the polarization shaft carried out orientation to the substrate side and the perpendicular direction as for a ferroelectric thin film, by this invention, a quality oxide conductivity thin film is formed on Si substrate, and since the ferroelectric thin film formed on it is made with an epitaxial film using the stress effect of this oxide conductivity thin film, the extremely excellent ferroelectric property is realized. Specifically, it is possible to consider as the epitaxial film of orientation in perovskite die materials (001), and considering as the epitaxial film of orientation (001) is possible in tungsten-bronze die materials.

[0118] The ferroelectric thin film which consists of perovskite die materials is formed through each thin film mentioned above on the substrate which has Si (100) front face. The desirable crystallographic-axis orientation relationship of a ferroelectric thin film and Si substrate is as follows. In addition, Si is a cubic. When a ferroelectric thin film is single (001) orientation, they are ferroelectric [100]// Si [010]. That is, as for a ferroelectric thin film and Si substrate, it is desirable that the shafts which exist in a field are parallel.

[0119] In case the ferroelectric thin film which consists of tungsten-bronze die materials is formed, it is desirable to use the substrate which has Si (100) front face. The desirable crystallographic-axis orientation relationships of the ferroelectric thin film in this case and Si substrate are ferroelectric [100]// Si [010].

[0120] As for the ferroelectric material used for a ferroelectric thin film, it is desirable to satisfy the conditions explained below.

[0121] As for a ferroelectric thin film, it is desirable that compressive stress is accumulated by the misfit of the crystal lattice between the oxide conductivity thin films which are grounds in the temperature at the time of formation. For that, in the temperature at the time of ferroelectric thin film formation, it is desirable that the relation between the a-axis lattice constant a_F of ferroelectric material (bulk object) and the lattice constant a_S within the field of the oxide conductivity thin film formed on Si single crystal substrate is $1 < a_F/a_S \leq 1.04$. Accumulation of compressive stress cannot be performed as a_F/a_S is one or less. If a_F/a_S is too large, though epitaxial growth of a ferroelectric thin film can become impossible or it can grow epitaxially, since misfit is too large on the other hand, it is easy to produce dislocation, and it becomes difficult to accumulate stress to a ferroelectric thin film.

[0122] a_S is set to 0.3966nm when the formation method which sets composition of an oxide conductivity thin film to SrRuO_3 , and mentions it later is used. The desirable range of a_F is set to $0.3966 \text{ nm} < a_F \leq 0.4124 \text{ nm}$ at this time. In this case, it is desirable to use PZT as a ferroelectric material. PZT is the solid solution of PbTiO_3 and PbZrO_3 , in the temperature at the time of ferroelectric thin film formation, both both are cubics and the lattice constant of 0.3968nm and PbZrO_3 of the lattice constant of PbTiO_3 is 0.4169nm. Therefore, a_F of PZT will change from 0.3968nm before 0.4169nm according to the ratio of Zr and Ti. Composition of PZT which satisfies the above-mentioned desirable range of a_F/a_S is set to $0.23 \leq x \leq 1.00$ when PZT is expressed with $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. At the time of $x = 1$, it is PbTiO_3 .

[0123] In addition, with a bulk object, it becomes that x is about 0.4 or less in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ with *****, and a polarization shaft is produced in the $\langle 111 \rangle$ directions. However, in the case of an epitaxial thin film, it does not become with *****, but becomes a cubic or a tetragonal phase, and becomes the thin film which has a polarization shaft perpendicular to Si single crystal substrate front face. That is, since it becomes a different crystallized type from a bulk object and a polarization shaft becomes perpendicular to a substrate front face, in case the PZT epitaxial film realized by this invention is applied to various devices, it is advantageous.

[0124] Although the combination of SrRuO_3 and PZT was mentioned as the example in the above-mentioned explanation, since a lattice constant is changeable by replacing a part of Sr site of SrRuO_3 , and/or Ru site as mentioned above, accumulation of compressive stress is possible for a rare-earth-elements content lead titanate etc. also about ferroelectric material other than PZT.

[0125] Thus, in the ferroelectric thin film which accumulated compressive stress using the misfit at the time of membrane formation, since the hauling stress produced by the difference in the coefficient of thermal expansion between Si single crystal substrates at the time of cooling is cancellable, degradation of spontaneous polarization can be suppressed. moreover, generating of domain structure and generating of a defect -- it can stop -- it is the epitaxial film of single (001) orientation, and a polarization shaft can obtain a ferroelectric thin film perpendicular to Si single crystal substrate front face

[0126] As for the thickness of a ferroelectric thin film, it is desirable that it is 300nm or less, and it is 50nm or less most preferably 75nm or less still more preferably 100nm or less more preferably 150nm or less. In order to acquire the ferroelectric property which was excellent in the room temperature, it is desirable that compressive stress has arisen in a film surface at the time of ferroelectric thin film

formation. This compressive stress can be produced by absorbing misfit by the elastic distortion of a film. When a ferroelectric thin film is too thick, misfit cannot be absorbed by elastic distortion at the time of epitaxial growth, but distortion absorption by dislocation comes to be performed, and it becomes impossible to produce effectively the 2-dimensional compressive stress in a film surface. However, since the quality oxide conductivity thin film is used, also in a comparatively thick field, misfit is absorbable in this invention, with the elastic distortion of not dislocation but a film. However, in order to produce bigger compressive stress, the one where a ferroelectric thin film is thinner is good. However, in order to discover a ferroelectricity depending on the frame of a crystal lattice, and atomic arrangement, also at the lowest, it is thought that it is desirable and 5nm is required for 2nm (five grids) of thickness.

[0127] When a ferroelectric thin film front face is measured by AFM like the above, 10nm or less of R_z (es) with a criteria length of 5000nm is 5nm or less more preferably. The front face of a ferroelectric thin film is desirable, and, as for such surface roughness, it is more preferably desirable to have realized in 95% or more of field still more preferably 90% or more 80% or more. The above-mentioned surface roughness is a value which measures ten or more arbitrary places distributed over the average, when a thin film is formed over the whole substrate surface of 2 an area of 10cm. There is, and especially the lower limit of R_z is so desirable that it is small. [no] Since the capacity of memory is proportional to the number of bits when a ferroelectric thin film constitutes memory, in order to consider as a bulk memory, it is necessary to increase the number of bits per unit area. Since record becomes possible even if the front-face nature of a ferroelectric thin film carries out bit area to it being good small, the surface disposition top is effective at the point which increases the number of bits per unit area. Now, the lower limit of Above R_z is about 1nm.

[0128] The membrane structure object of an electron device this invention is processed according to a semiconductor process, is constituted as the gate of a capacitor and FET, and let them be electron devices, such as non-volatile memory of MFMS structure, and an infrared sensor. Moreover, it can apply to an optical modulator, an optical switch, OEIC, etc., and can apply to SQUID using the superconductor thin film, a Josephson device, a superconductivity transistor, an electromagnetic wave sensor, the superconductivity wiring LSI, etc. further. Moreover, it can apply to the present semiconductor device and can also use for wiring of a SOI device and LSI etc.

[0129] The membrane structure object of a record-medium this invention is applicable also to the record medium which records information with probes, such as AFM and STM (scanning tunneling microscope). The method of recording on a ferroelectric with probes, such as AFM, is indicated by Appl.Phys.Lett.68 and 2358 (1996). On the occasion of record, first, voltage is impressed to a ferroelectric thin film with probes, such as AFM, and only the field by which the probe was carried out reverses polarization. The field by which polarization reversal was carried out serves as a record bit, and will support information. The piezoelectricity effect of a ferroelectric, a pyroelectric effect, the electro-optical effect, the current detection at the time of polarization reversal, etc. are used for read-out of information. Specifically, RF bias voltage is impressed to a record medium and a probe, and it scans with a probe. At this time, a record intermediation body surface deforms by the piezoelectricity effect of a ferroelectric thin film. Since the direction of polarization is reverse, piezoelectricity effects differ in a record bit field and a non-record section. For this reason, in a record-medium front face, the deformation according to existence of a record bit appears, and a record bit can be discriminated by detecting this deformation with a probe. What is necessary is to impress the pulse voltage of reversed polarity with the time of record, and just to reverse polarization, when eliminating a record bit.

[0130] In addition, since the membrane structure object of this invention with which such a record reproduction method is applied needs to impress electric field to a ferroelectric thin film at the time of record reproduction, it is the thing of FMIS structure. In this invention, an oxide conductivity thin film is operated as a lower electrode.

[0131] AFM and STM have the resolution of atomic level. Moreover, since polarization reversal speed of a ferroelectric is as high-speed as 100 or less ns and it is possible to form a record bit with the size below 10nmphi, realization of the high-density memory of two or more [106 megabits //cm] is

expected. In this invention, since the ferroelectric thin film which front-face nature is very good, and is excellent in a ferroelectricity is obtained, such high-density memory is realizable.

[0132] The formation method of an oxide conductivity thin film, next the formation method of the oxide conductivity thin film in the film structure of this invention are explained in detail.

[0133] The vacuum evaporation equipment 1 shown in drawing 7 has vacuum tub 1a in which vacuum pump P was prepared, and the electrode holder 3 which holds a substrate 2 in the lower part is arranged in this vacuum tub 1a. It connects with the motor 5 through the axis of rotation 4, and can rotate by this motor 5, and this electrode holder 3 can rotate a substrate 2 now in the field. The above-mentioned electrode holder 3 builds in the heater 6 which heats a substrate 2.

[0134] Vacuum evaporation equipment 1 is equipped with the oxidizing gas feeder 7, and, as for the oxidizing gas feed hopper 8 of this oxidizing gas feeder 7, the above-mentioned electrode holder 3 is arranged immediately caudad. By this, as for a oxidizing gas, the partial pressure becomes high by about two substrate. Below, the 1st evaporator 9 of a electrode holder 3 which is a Sr evaporator, and the 2nd evaporator 10 which is an Ru evaporator are arranged further. The energy feeders (an electron ray generator, resistance heating equipment, etc.) which supply the energy for evaporation other than each evaporation source are arranged at each [these] evaporator.

[0135] First, a substrate is set to the above-mentioned electrode holder. that whose front face is an Si (100) side at a substrate -- Si single crystal is used preferably Moreover, it is also desirable to use as a substrate the thing in which said middle thin film, the ground thin film, etc. were formed on the front face of such a substrate.

[0136] By this manufacture method, a homogeneous oxide conductivity thin film can be formed on a large area substrate, for example, a substrate with 10cm two or more area. Thereby, let the electron device and record medium which have an oxide conductivity thin film be a very cheap thing compared with the former. In addition, although there is especially no upper limit of the area of a substrate, in the present condition, it is about [400cm] two. Although the present semiconductor process has 2-8 inches Si wafer and a thing especially in use using the 6 inch type wafer, this invention can respond to this. Moreover, it is also possible not the whole wafer surface but to choose with a mask etc. partially and to form an oxide conductivity thin film.

[0137] Next, the oxide conductivity thin film is formed by heating a substrate in a vacuum and supplying Sr and Ru, and a oxidizing gas to a substrate front face.

[0138] As for heating temperature, it is especially preferably desirable to consider as 900-1000 degrees C 850-1050 degrees C 800-1100 degrees C.

[0139] As the above-mentioned oxidizing gas, oxygen, ozone, atom-like oxygen, NO₂, radical oxygen, etc. can be used. Hereafter, the case where oxygen gas is used as a oxidizing gas is explained concretely.

[0140] First, oxygen gas is continuously supplied in a vacuum tub, exhausting the inside of a vacuum tub continuously with a vacuum pump. As for an oxygen gas partial pressure [near the substrate], it is desirable that it is about 10⁻³ to 10⁻¹ Torr. The upper limit of an oxygen gas partial pressure was set to 10⁻¹Torr for keeping the vapor rate constant, without degrading the metal in the evaporation source in a vacuum tub. It is desirable to face to introduce oxygen gas into a vacuum tub, to inject gas from the near on the surface of a substrate, and to build near the substrate the field where an oxygen gas partial pressure is high. Thereby, the reaction on a substrate can be promoted more in the few amount of gas introduction. Since the inside of a vacuum tub is continuously exhausted at this time, almost all the portions of a vacuum tub have a low pressure of about 10⁻⁴ to 10⁻⁶ Torrs. The amount of supply of oxygen gas is a part for 5-25 cc/more preferably by 2-50 cc/. Since the optimal amount of supply of oxygen gas is decided by the capacity of a vacuum tub, and the factor of a pumping speed and others, it calculates the suitable amount of supply beforehand.

[0141] With an electron beam etc., each evaporation source is heated, is evaporated, and is supplied to a substrate. Membrane formation speed is 0.100 - 0.500 nm/s more preferably 0.05 to 1.00 nm/s. If membrane formation speed is too slow, it will become difficult to keep membrane formation speed constant, and a film will tend to become heterogeneous. On the other hand, if membrane formation

speed is too quick, the crystallinity of the thin film formed will become bad and irregularity will arise on a front face.

[0142] A SRO thin film becomes the thing excellent in front-face nature and crystallinity in composition of the $\text{Sr/Ru}=0.94$ neighborhood, as mentioned above. In order to form the SRO thin film of the desirable composition range, when the atomic ratio of Sr and Ru which are supplied from an evaporation source is expressed as $E(\text{Sr/Ru})$, it is preferably referred to as $E(\text{Sr/Ru})=0.75-0.95$, is more preferably referred to as $E(\text{Sr/Ru})=0.75-0.93$, and is referred to as $E(\text{Sr/Ru})=0.80-0.90$ still more preferably. A relation with the atomic ratio $F(\text{Sr/Ru})$ of Sr and Ru in the SRO thin film then formed in drawing 8 with $E(\text{Sr/Ru})$ by this invention persons' measurement is shown. Drawing 8 shows that the dependency of $F(\text{Sr/Ru})$ is not seen for $E(\text{Sr/Ru})$ at all to change of $E(\text{Sr/Ru})$ in the range of 0.75-0.95. $F(\text{Sr/Ru})$ at this time is about 0.94, and as mentioned above, it becomes the SRO thin film in which front-face nature and crystallinity are excellent in this composition. That is, SRO is desirable also at the point that it is stabilized and the thin film of desirable composition is obtained. In the case of vacuum evaporation, Ru and RuOx which are not included in superfluous Ru, RuOx , or the crystal structure will re-evaporate on a substrate front face, and only the SRO thin film of a perovskite structure will grow on a substrate. However, if $E(\text{Sr/Ru})$ is too large, it becomes difficult to fully supply Ru into a film, and the ratio of Sr/Ru in a film will become high too much, and will not serve as a crystalline high perovskite structure, but will become inadequate [the flat nature on the front face of a film]. On the other hand, if $E(\text{Sr/Ru})$ is too small, the ratio of Sr/Ru in a film will become low too much, Ru rich phase other than a perovskite phase will appear, it will deposit on a front face, and the irregularity on the front face of a film will become large.

[0143] As explained above, a SRO crystal without the excess and deficiency of Ru can be grown up into a self-adjustment target on a substrate by setting vacuum evaporation conditions as the predetermined range by making Sr and Ru into an evaporation source. Atomic-ratio Sr/Ru in the SRO thin film at this time is about 0.94, and a flat film front face is obtained on molecule level near [this] composition. This method is an epoch-making method of manufacturing the SRO crystal thin film which has the flat nature of molecule level, and is a method by which the very high SRO thin film of crystallinity and front-face nature is obtained.

[0144] Membrane formation area is 2 10cm. When forming membranes on the front face of a substrate with a diameter of 2 inches when it is beyond a grade for example, oxidation reaction can be promoted throughout a membrane formation field by rotating a substrate, as shown in drawing 7, and supplying a oxidizing gas uniformly throughout a substrate front face. Thereby, moreover, formation of a homogeneous film is attained by the large area. As for the rotational frequency of a substrate, at this time, it is desirable that they are ten or more rpm. A rotational frequency tends to produce the distribution of thickness in a substrate side with a low. Although there is especially no upper limit of the rotational frequency of a substrate, it is usually set to about 120 rpm on the mechanism of vacuum devices.

[0145] As mentioned above, although the detail of the manufacture method of an oxide conductivity thin film was explained, since this manufacture method can carry out especially in comparison with the conventional vacuum deposition method, the sputtering method, the laser abrasion method, etc. under the operating condition which does not have the room of mediation of an impurity so that clearly and which is moreover easy to control, it is suitable for obtaining the specified substance with high integrity with sufficient repeatability by the large area.

[0146] Furthermore, even if it uses MBE equipment in this method, the target thin film can completely be obtained similarly.

[0147] The manufacture method of a membrane structure object, next the manufacture method of components other than the oxide conductivity thin film of a membrane structure object are explained.

[0148] Although what is necessary is just the method of forming, especially the formation method of a ground thin film, a middle thin film, and a ferroelectric thin film not being limited, but using these as a single orientation film or an epitaxial film on Si substrate, it is desirable to use preferably a vacuum deposition and the vacuum deposition currently especially indicated by Japanese Patent Application No.

No. 219850 [seven to], Japanese Patent Application No. No. 240607 [seven to], Japanese Patent Application No. No. 186625 [eight to], etc.

[0149] When using a substrate surface treatment Si single crystal substrate, it is desirable to perform surface treatment to a substrate before formation of a middle thin film. Below, the need for surface treatment is explained.

[0150] Generally the surface structure in the number atomic layer on the front face of a crystal differs from the atomic-arrangement structure of the imagination front face considered when the crystal structure of bulk (big 3-dimensional-like crystal) is cut. This is because the situation around the atom which appeared in the front face when the crystal of one side stopped there not being tends to change and it is going to be in the lower stable state of energy corresponding to this. The case where it stops at relief of an atomic position, and recombination of an atom mainly arise, and the structural change may form rearrangement structure. The former exists on almost all the crystal front face. Generally the latter forms a superstructure in a front face. This is called $m \times n$ structure, when setting the size of the unit vector of the surface structure of bulk to a and b and the superstructure of the size of ma and nb arises.

[0151] In order to grow an oxide thin film epitaxially on Si substrate, the structure of Si substrate front face is stable, and the role which Si substrate front face reports that the crystal structure information is to the oxide thin film to grow up must be played. Since the atomic-arrangement structure considered when the bulk crystal structure is cut is 1×1 structure, the surface structure of the substrate for growing an oxide thin film epitaxially needs to be 1×1 stable structure.

[0152] However, since the front face of Si (100) which it defecated serves as 1×2 or 2×1 structure so that it may mention later, and the front face of Si (111) becomes complicated super-structure with the big unit mesh of 7×7 or 2×8 structure, it is not desirable.

[0153] Moreover, these Si front faces that it defecated are rich in reactivity, the residual gas especially hydrocarbon, and reaction in a vacuum are caused, by forming SiC in a front face, a substrate front face is polluted especially with the temperature (700 degrees C or more) which carries out epitaxial formation of the oxide thin film, and a surface crystal is confused at it. Therefore, on the occasion of formation of an oxide thin film, it is necessary to protect Si front face which was rich in reactivity.

[0154] Since it is such, it is desirable to perform surface treatment to Si single crystal substrate by the following methods.

[0155] By this method, it sets to the electrode holder which shows Si single crystal substrate which defecated the front face first to drawing 7, and arranges in a vacuum tub, and it heats, introducing a oxidizing gas, and Si oxide layer is formed in a substrate front face. You may use air, although what is necessary is just to use the various above-mentioned oxidizing gases for a oxidizing gas. Si oxide layer is for protecting a substrate front face from a rearrangement, contamination, etc. As for the thickness of Si oxide layer, it is desirable to be referred to as about 0.2-10nm. Protection of Si front face becomes imperfect for thickness to be less than 0.2nm. The reason for having set the upper limit to 10nm is mentioned later.

[0156] Grade maintenance is carried out for 0 - 10 minutes, and the above-mentioned heating is performed to the temperature of 300-700 degrees C. At this time, a programming rate is carried out in about 30-70 degrees C/minute. Conversely, temperature is too high, or if a programming rate is too quick, formation of Si oxide layer will become inadequate, and temperature will be too low, or if the holding time is too long, Si oxide layer will become thick too much.

[0157] When using oxygen as a oxidizing gas, as for introduction of a oxidizing gas, it is desirable that make the inside of a vacuum tub into the vacuum of about 1×10^{-7} to 1×10^{-4} Torrs at the beginning, and the oxygen tension in the atmosphere near the substrate carries out by [as being set to 1×10^{-4} - 1×10^{-1} Torr] at least by introduction of oxygen gas.

[0158] It heats in a vacuum after the above-mentioned process. Since Si crystal on the front face of a substrate is protected by Si oxide layer, it reacts with the hydrocarbon which is residual gas, and contamination of SiC being formed does not occur. As for especially heating temperature, it is desirable to consider as 700-1100 degrees C 600-1200 degrees C. 1×1 structure is not acquired on Si single crystal substrate front face as it is less than 600 degrees C. If it exceeds 1200 degrees C, protection of Si crystal

by Si oxide layer becomes less enough, and the crystallinity of Si single crystal substrate will be confused.

[0159] Subsequently, Zr and an oxidizing gas, Zr and rare earth elements (Sc and Y are included), and an oxidizing gas are supplied to a substrate front face. In this process, metals, such as Zr, will return and remove Si oxide layer formed at the last process. The surface structure of 1x1 is formed in Si crystal front face exposed simultaneously of Zr and oxygen or Zr, rare earth elements, and oxygen.

[0160] The pattern of the image by RHEED can investigate a surface structure. For example, in the case of the surface structure of 1x1 which is desirable structure, the direction of electron ray incidence serves as a perfect streak pattern of the 1 time period C1 as shown in drawing 9 (a) by [110], and serves as the pattern completely same as for [1-10] in the direction of incidence. On the other hand, Si single crystal clean surface serves as a surface structure in which it is 1x2 or 2x1 in the case of a field (100), or 1x2 and 2x1 are intermingled. In such a case, the pattern of RHEED is the direction of incidence of an electron ray [110], either of [1-10], or both, and turns into a pattern with the 1 time period C1 as shown in drawing 9 (b), and the double-precision period C2. In the surface structure of 1x1, it sees by the pattern of Above RHEED, and the directions of incidence are both [110] and [1-10], and the double-precision period C2 is not seen.
 [0161] In addition, Si (100) clean surface may also show 1x1 structure, and our experiment was also observed several times. However, the conditions which show 1x1 are indefinite, and it is impossible in the present condition to obtain 1x1 with stably sufficient repeatability in respect of Si pure. 1x2, 2x1, and 1x1 -- even if it is the case of which structure, Si pure side is easy to be polluted with an elevated temperature among a vacuum, it reacts with the hydrocarbon contained especially in residual gas, SiC is formed, and the crystal on the front face of a substrate tends to be confused

[0162] As for Zr or Zr, and rare earth elements, it is desirable that the thickness when carrying out the vacuum evaporation of these in an oxidizing atmosphere, and forming an oxide film supplies 0.3-10nm so that it may be especially set to about 3-7nm. The display of such the amount of supply is hereafter called amount of supply in oxide conversion. if the effect of reduction of Si oxide of the amount of supply in oxide conversion in less than 0.3nm cannot fully demonstrate but exceeds 10nm -- a front face -- the irregularity of atomic level -- generating -- being easy -- the array which is a surface crystal may be no longer 1x1 structure by irregularity The reason for having set the desirable value of the upper limit of the thickness of the above-mentioned Si oxide layer to 10nm is that possibility that it becomes impossible to fully return Si oxide layer will come out even if it supplies a metal as mentioned above if it exceeds 10nm.

[0163] When using oxygen as an oxidizing gas, it is desirable to supply about 2-50cc /a minute. Since the optimal amount of supply of an oxidizing gas is decided by the factor of the capacity of a vacuum tub, a pumping speed, and others, it calculates the optimal amount of supply beforehand.

[0164] As for a zirconium-oxide system thin film, it is desirable among the formation middle thin films of a middle thin film to form by the method which these people already proposed in Japanese Patent Application No. No. 93024 [seven to].

[0165] In formation of a thin film, a substrate is heated first. As for the heating temperature at the time of membrane formation, it is desirable that it is 400 degrees C or more because of crystallization of a zirconium oxide, and if it is 750 degrees C or more, in order to obtain the film excellent in crystallinity and to obtain the surface flat nature of molecule level especially, it is desirable that it is 850 degrees C or more. In addition, the upper limit of the heating temperature of a single crystal substrate is about 1300 degrees C.

[0166] Subsequently, while heating Zr, evaporating it with an electron beam etc. and supplying a substrate front face, rare earth elements are supplied to a substrate front face an oxidizing gas and if needed, and a zirconium-oxide system thin film is formed. Membrane formation speed is more preferably made into 0.100 - 0.500 nm/s 0.05 to 1.00 nm/s. If membrane formation speed is too slow, it will become difficult to keep membrane formation speed constant, on the other hand, if membrane formation speed is too quick, the crystallinity of the thin film formed will become bad and irregularity will arise on a front face.

[0167] In addition, about various conditions, such as oxygen tension the kind of oxidizing gas, its amount of supply, and near the substrate, and rotation of a substrate, it is the same as that of the case of the above-mentioned oxide conductivity thin film formation.

[0168] What is necessary is to use only rare earth elements as an evaporation source, when carrying out the laminating of the rare earth oxide system thin film on a zirconium-oxide system thin film. The introductory conditions of the oxidizing gas at this time, the temperature conditions of a substrate, etc. are good like the case of a zirconium-oxide system thin film then. When using the same rare earth elements in both thin films, when a zirconium-oxide system thin film is formed in predetermined thickness, supply of Zr can be stopped, and a rare earth oxide system thin film can be continuously formed by supplying only rare earth elements succeeding. Moreover, what is necessary is to reduce the amount of supply of Zr gradually and just to shift to formation of a rare earth oxide system thin film as zero finally, in making a zirconium-oxide system thin film into inclination structure.

[0169] The case where BaTiO₃ film is formed as a ground thin film on a ground thin film middle thin film is explained.

[0170] Ba and Ti are supplied to a substrate front face after middle thin film membrane formation, continuing heating and introduction of an oxidizing gas. As for the amount of supply, it is desirable to make it set to Ba:Ti=1:1. The temperature of the vacuum evaporation substrate at the time of membrane formation and the Ba/Ti amount-of-supply ratio in early stages of membrane formation affect the stacking tendency of BaTiO₃ film. The orientation relationship of BaTiO₃ film, a middle thin film (Zr_{1-x}R_xO_{2-δ}), and Si (100) substrate. The desirable relation mentioned above, i.e., BaTiO₃ (001)//Zr_{1-x}R_xO_{2-δ}(001)//Si, (100). And in order to make it set to BaTiO₃ [100]/Zr_{1-x}R_xO_{2-δ} [100]/Si [010], the heating temperature at the time of BaTiO₃ membrane formation has preferably desirable 900-1200 degrees C 800-1300 degrees C. Moreover, it is desirable 1-0, and for the Ba/Ti amount-of-supply ratio in early stages of growth to set to 1-0.8 preferably. That is, it is desirable to **** to overTi in early stages of growth. In addition, it is shown that you may be it supply of only Ti that a Ba/Ti amount-of-supply ratio is 0 in early stages of growth. If heating temperature is too high, counter diffusion will arise between middle thin films, and crystallinity will fall. On the other hand, if heating temperature is too low or the Ba/Ti ratio in early stages of growth is not suitable, it will become the orientation instead of orientation (110) which BaTiO₃ film formed makes the purpose (001), or (001) an orientation (110) crystal will be intermingled on orientation BaTiO₃ film. In early stages of growth, supplied Ba reacts with the zirconium-oxide system thin film of a ground, and BaTiO₃ which has the target orientation is hard to be obtained. Suppose that Ti is superfluous in early stages of growth for avoiding the reaction of Ba and a zirconium oxide. In addition, thickness is within the limits which is about 1nm or less the early stages here of growth.

[0171] About various conditions, such as oxygen tension the membrane formation speed at the time of ground thin film formation, the kind of oxidizing gas, its amount of supply, and near the substrate, and rotation of a substrate, it is the same as that of the case of the above-mentioned zirconium-oxide system thin film formation.

[0172] As well as the case of the above-mentioned oxide conductivity thin film since it can enforce the above-mentioned formation method of a middle thin film or a ground thin film especially in comparison with the conventional vacuum deposition method, the sputtering method, the laser abrasion method, etc. under the operating condition which does not have the room of mediation of an impurity so that clearly and which is moreover easy to control, it is suitable to obtain the specified substance with good repeatability and high integrity by the large area. Even if it uses MBE equipment in the above-mentioned method, the target thin film can completely be obtained similarly.

[0173] Although especially the formation method of a ferroelectric thin film ferroelectric thin film is not limited, a vacuum deposition is used preferably. Hereafter, the case where PZT is used as a ferroelectric material is explained as an example of the formation method.

[0174] It is desirable in enforcing this formation method to use vacuum evaporation equipment 1 as shown in [drawing 7](#). Here, although the PZT thin film which is the composition which added Zr is mentioned as an example and explained to PbTiO₃, the thin film which consists of other Pb system

ferroelectric material can be formed similarly.

[0175] The vacuum evaporatio~~no~~ equipment 1 in this case is the same as the vacuum evaporatio~~no~~ equipment which made the 1st evaporator 9 into the PbO evaporator, made the 2nd evaporator 10 into the TiOx evaporator, and the 3rd evaporator 11 was made into Zr evaporator, and also is used for oxide conductivity thin film formation.

[0176] It is because deposit efficiency will increase if PbO is used, although it re-evaporates if Pb is used for an evaporation source and is hard to adhere to a substrate front face, since the reason using an oxide (PbO) as a lead evaporation source has the high vapor pressure of Pb on a hot substrate, and the reason using TiOx is also that deposit efficiency is high similarly. When Ti is used instead of TiOx, in order that Ti may tend to oxidize rather than PbO, since oxygen is taken by Ti, PbO serves as Pb and this re-evaporates it, it is not desirable.

[0177] x [in addition,] in TiOx -- desirable -- $1 \leq x < 1.9$ -- more -- desirable -- $1 \leq x < 1.8$ -- further -- desirable -- $1.5 \leq x \leq 1.75$ -- it is $1.66 \leq x \leq 1.75$ especially preferably If such TiOx applies heat energy, it will fuse within a vacuum tub and the stable vapor rate will be obtained. On the other hand, since the vapor rate which the pressure fluctuation in a vacuum tub became large, and was stabilized in order to change to TiOx, emitting oxygen within a vacuum tub if heat energy is applied is not obtained, composition control is impossible for TiO₂.

[0178] First, a substrate is set to the above-mentioned electrode holder. That by which the oxide conductivity thin film is formed at least on Si single crystal substrate is used for a substrate.

[0179] Next, the ferroelectric thin film is formed by heating a substrate in a vacuum and supplying PbO, TiOx and Zr, and a oxidizing gas to a substrate front face.

[0180] As for especially heating temperature, it is desirable to consider as 550-650 degrees C 500-700 degrees C. A crystalline high ferroelectric thin film is it hard to be obtained to be less than 500 degrees C. If it exceeds 700 degrees C, a lead steam and a substrate composition element will react and a crystalline lead system ferroelectric film will be hard to be obtained.

[0181] As the above-mentioned oxidizing gas, although oxygen, ozone, atom-like oxygen, NO₂, radical oxygen, etc. can be used, it is desirable to consider as the oxygen which radical-ized most most [parts or].

[0182] Here, the case where the radical oxygen by the source of efficient consumer response oxygen is used is explained.

[0183] Most supplies the radical-ized oxidizing gas continuously in a vacuum tub from the source of efficient consumer response oxygen, exhausting the inside of a vacuum tub continuously with a vacuum pump. As for oxygen tension [near the substrate], it is desirable that it is about 10⁻³ to 10 to 1 Torr. The upper limit of oxygen tension was set to 10⁻¹ Torr for keeping the vapor rate constant, without degrading the metal in the evaporation source in a vacuum tub. It faces introducing a oxidizing gas into a vacuum tub, and gas is injected from the near on the surface of a substrate, it can be good to build the atmosphere of high oxygen tension only near the substrate, and, thereby, the reaction on a substrate can be promoted more in the few amount of gas introduction. Since the inside of a vacuum tub is continuously exhausted at this time, almost all the portions of a vacuum tub have a low pressure of about 10⁻⁴ to 10 to 6 Torrs. The amount of supply of a oxidizing gas is a part for 5-25 cc/more preferably by 2-50 cc/. Since the optimal amount of supply of a oxidizing gas is decided by the factor of the capacity of a vacuum tub, a pumping speed, and others, it calculates the suitable amount of supply beforehand.

[0184] With an electron beam etc., each evaporation source is heated, is evaporated, and is supplied to a substrate. Membrane formation speed is 0.100 - 0.500 nm/s more preferably 0.05 to 1.00 nm/s. If membrane formation speed is too slow, it will become difficult to keep membrane formation speed constant, and a film will tend to become heterogeneous. On the other hand, if membrane formation speed is too quick, the crystallinity of the thin film formed will become bad and irregularity will arise on a front face.

[0185] What is necessary is just to supply them on a substrate with the vapor rate of the ratio corresponding to the composition ratio made into the purpose, since TiOx and Zr are incorporated by the PZT crystal as which it supplied and as which the whole quantity grows on a substrate mostly. However,

since vapor pressure is high, PbO tends to cause a composition gap, and control is difficult for it. With the ferroelectric material of a lead system, there is no composition gap and the thin film more near a single crystal is not obtained until now. By this formation method, this property of PbO is used conversely and the amount-of-supply ratio to the substrate from a PbO evaporation source is made superfluous to the ratio in the PZT film crystal formed. The degree of overage considers $Pb/(Ti+Zr)$ as the atomic ratios E of Pb supplied from an evaporation source, and $(Ti+Zr) [Pb/(Ti+Zr)]$. When $Pb/(Ti+Zr) [Pb/(Ti+Zr)]$ is considered as Pb in the ferroelectric thin film then formed, and the atomic ratios F with $(Ti+Zr) [Pb/(Ti+Zr)]$, These relations E[Pb/ They are $E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.7-2.5$ and the thing more preferably set to $E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.9-2.3$ preferably. $(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.5-3.5$ -- It is. PbO which is not included in superfluous PbO or a superfluous perovskite structure will be re-evaporated on a substrate front face, and only the PZT film of a perovskite structure will grow on a substrate. E $[Pb/(Ti+Zr)]$ If $/F [Pb/(Ti+Zr)]$ is too small, it becomes difficult to fully supply Pb into a film, and the ratio of $Pb/(Ti+Zr)$ in a film will become low too much, and will not serve as a crystalline high perovskite structure. On the other hand, if $E[Pb/(Ti+Zr)]/F [Pb/(Ti+Zr)]$ is too large, the ratio of $Pb/(Ti+Zr)$ in a film will become large too much, other Pb rich phases will appear besides a perovskite phase, and perovskite single phase structure will no longer be acquired.

[0186] As explained above, by raising deposit efficiency, using PbO and TiO_x as an evaporation source, and oxidizing powerfully by radical oxygen, and setting substrate temperature as the predetermined range, the excess and deficiency of Pb twist and the PZT crystal of a stoichiometry grows up to be a self-adjustment target on a substrate mostly. This method is an epoch-making method of manufacturing the lead system perovskite crystal thin film of a stoichiometry, and is a method by which a crystalline, very high ferroelectric thin film is obtained.

[0187] When forming membranes on the front face of a substrate with a diameter of 2 inches when membrane formation area is 10cm about [2 or more] for example, oxidation reaction can be promoted throughout a membrane formation field by rotating a substrate, as shown in drawing 7 , and supplying a oxidizing gas uniformly throughout a substrate front face. Thereby, moreover, formation of a homogeneous film is attained by the large area. As for the rotational frequency of a substrate, at this time, it is desirable that they are ten or more rpm. A rotational frequency tends to produce the distribution of thickness in a substrate side with a low. Although there is especially no upper limit of the rotational frequency of a substrate, it is usually set to about 120 rpm on the mechanism of vacuum devices.

[0188] As mentioned above, although the detail of the formation method of a ferroelectric thin film was explained, since this method can be enforced especially in comparison with the conventional vacuum deposition method, the sputtering method, the laser abrasion method, etc. under the operating condition which does not have the room of mediation of an impurity so that clearly and which is moreover easy to control, it is suitable to obtain the specified substance with good repeatability and high integrity by the large area.

[0189] Furthermore, even if it uses MBE equipment in this method, the target thin film can completely be obtained similarly.

[0190] Although how to form a PZT thin film was explained above, this method can be applied also to formation of the thin film which consists of said Pb system ferroelectric material of other, and the same effect is acquired also by these cases. Moreover, it is applicable also to Bi system oxide thin film. Also in Bi system oxide thin film, since the vapor pressure of Bi was high, although composition control was inadequate in the vacuum until now, it is checking that it can form similarly by changing a PbO evaporation source to $2OBi_3$ evaporation source in this method. It is incorporated by the self-adjustment target at a crystal that Bi is not in Bi system, and the ferroelectric thin film crystal of a stoichiometry is obtained.

[0191] Since a ferroelectric thin film is formed with the membrane structure object of this invention on the oxide conductivity thin film in which surface flat nature and crystallinity are excellent, it is able to make the front face flat on molecule level with 50nm or less in thickness, even if a ferroelectric thin film is thin.

[0192]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0193] Si single crystal wafer (diameter of 2 inches) which cut and carried out mirror polishing as a single crystal substrate into which an example 1 oxide conductivity thin film is grown up so that the front face might turn into a field (100) was used. Etching washing of this wafer front face was carried out by ammonium-fluoride solution 40%.

[0194] It heated at 600 degrees C, having rotated the substrate by 20rpm and introducing oxygen near a substrate at 25 cc a rate for /from a nozzle, in order to protect a substrate washing side using Si oxide, after fixing the above-mentioned single crystal substrate to the substrate electrode holder equipped with the rotation and the heating mechanism which were installed in the vacuum tub and exhausting a vacuum tub with an oil diffusion pump to 10-6Torr. The substrate front face was oxidized thermally by this, and Si oxide layer with a thickness of about 1nm was formed in the substrate front face.

[0195] Subsequently, 900 degrees C was made to heat and rotate a substrate. The rotational frequency was set to 20rpm. At this time, oxygen gas was introduced at 25 cc a rate for /from the nozzle, and Metal Zr was evaporated from the evaporation source on the aforementioned substrate, it supplied so that it might convert into the thickness of ZrO₂ and might be set to 5nm, and Si surface treatment substrate equipped with the surface structure of 1x1 was obtained.

[0196] Furthermore, ZrO₂ film with a thickness of 10nm was formed by setting substrate temperature into 900 degrees C, setting a substrate rotational frequency to 20rpm, and supplying Metal Zr to Si surface treatment substrate front face from an evaporation source, where oxygen gas is introduced at 25 cc a rate for /from a nozzle.

[0197] Subsequently, BaTiO₃ film was formed by using as a vacuum evaporation substrate the substrate in which ZrO₂ film was formed. The vacuum evaporation substrate was heated at 900 degrees C, and was rotated by 20rpm. At this time, BaTiO₃ film was formed by introducing oxygen gas at 25 cc a rate for /from a nozzle, and evaporating Metal Ba and Metal Ti from an evaporation source on a substrate. It supplies so that only Ti may be converted into the thickness of TiO₂ film and it may be set to 0.5nm in early stages of membrane formation. subsequently Ti and Ba are supplied so that it may convert into the thickness of BaTiO₃ film by making membrane formation speed into 0.05 nm/s and may be set to 2nm. subsequently Membrane formation speed was gathered to 0.2 nm/s, it considered as BaTiO₃ film with a thickness of 15nm, and Si (100) / ZrO₂ (001) (10nm) / BaTiO₃ (001) epitaxial structure was produced.

[0198] Furthermore, the SRO thin film was formed by using this epitaxial structure as a vacuum evaporation substrate. The substrate was heated at 950 degrees C and it was made to specifically rotate by 20rpm first. And the SRO thin film with a thickness of 100nm was formed by introducing oxygen gas at 25 cc a rate for /from the source of oxygen, and evaporating Sr and Ru from each evaporation source on a substrate. Supply from an evaporation source was performed controlling so that the mole ratio of Sr:Ru is set to 1:1.15. That is, it was referred to as $E(\text{Sr}/\text{Ru}) = 0.87$.

[0199] When X-ray fluorescence investigated composition (atomic ratio) of the above-mentioned SRO thin film, it was $F(\text{Sr}/\text{Ru}) = 0.935$.

[0200] The X diffraction chart of the above-mentioned SRO thin film is shown in drawing 10, and a RHEED measurement result is shown in drawing 11. In this SRO thin film, only the reflective (00L) peak was accepted and it has checked that the half-value width of the rocking curve of SRO (002) reflection was 1.2 degrees, and was single orientation and a crystalline high film. Moreover, the diffraction pattern on the front face of a thin film by RHEED is a pattern which is completely a streak, and has checked that it was an epitaxial film from this pattern that is completely a streak.

[0201] As a result of measuring the resistivity of the above-mentioned SRO thin film, it was 4.08×10^{-4} ohm-cm. Moreover, it was 0.3966nm when the lattice constant within the field in 600 degrees C of the above-mentioned SRO thin film was measured.

[0202] Front-face nature was investigated using AFM about the above-mentioned SRO thin film. The AFM image of this SRO thin film front face is shown in drawing 4. When the ten-point average of

roughness height R_z (a criteria length of $L:5000\text{nm}$) by JIS B 0610 was measured, it turns out that it has the flat nature which is 5nm or less in 2nm and 80% or more of a measurement part, and was [on the average] excellent with 4nm and the maximum at 6nm and the minimum. In addition, the AFM image of the SRO thin film whose $F(\text{Sr}/\text{Ru})$ is 1.235 about the AFM image of the SRO thin film whose $F(\text{Sr}/\text{Ru})$ is 0.900 at drawing 3 is shown in drawing 5 for comparison. When drawing 3 - drawing 5 are compared based on the scale shown in drawing 6 and Sr/Ru is 0.935 , a bird clapper is known most evenly [a front face].

[0203] Next, the vacuum evaporation of the PZT which is ferroelectric material was carried out by having used as the vacuum evaporation substrate the epitaxial structure in which the above-mentioned SRO thin film was formed, and the PZT film was formed. The substrate was heated at 600°C and it was made to specifically rotate by 20rpm first. And the PZT film of the thickness shown in drawing 13 was formed by introducing radical oxygen gas at ten cc a rate for /from the source of efficient consumer response oxygen, and evaporating PbO , TiO_x ($x=1.67$), and Zr from each evaporation source on a substrate. Supply from an evaporation source was performed controlling so that the mole ratio of $\text{PbO}:\text{Zr}:\text{TiO}_x$ is set to $2:0.6:0.4$. That is, it was referred to as $E[\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})]=2.0$.

[0204] When X-ray fluorescence investigated composition (atomic ratio) of this PZT film, it was $\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})=1.00$ and $\text{Zr}/\text{Ti}=1.503$. In this composition, since it is set to $F[\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})]=1.00$, it is set to $E[\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})]/F[\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})]=2.00$.

[0205] Since the lattice constant (a_s) in 600°C of the SRO thin film which the lattice constant (a_f) in 600°C of the PZT bulk material of this composition is 0.4090nm , and exists under a PZT film on the other hand is 0.3966nm as described above, said $1 < a_f/a_s \leq 1.04$ will have been satisfied. It was checked as a result of RHEED and the X diffraction that all the thin films formed on the substrate are epitaxial films of orientation (001). In addition, it has checked that the half-value width of the rocking curve of PZT (002) reflection was 1.2° , and was the film of high crystallinity. The X diffraction chart of the epitaxial structure which prepared the PZT film with a thickness of 100nm in drawing 12 is shown. (200) It turns out that an orientation side is not detected and the domain is not generated.

[0206] About each formed PZT film, it asked for the lattice constant (c spacing) of c axis from the field reflection in an X diffraction (001). The relation between the thickness of a PZT film and c spacing is shown in drawing 13. The undistorted spacing of PZT, i.e., the spacing of the PZT bulk material of the same composition as this PZT film, (0.4063nm) is shown in drawing 13.

[0207] Drawing 13 shows that it is in the inclination for c axis to be extended, so that the c axis of a PZT film is extended rather than PZT bulk material in all (30nm in thickness, 50nm , and 100nm) and thickness becomes thin. This shows that accumulation of the compressive stress by misfit was performed, the a -axis was shrunken, and c axis was extended.

[0208] When front-face nature was investigated using AFM about these thin films and the ten-point average of roughness height R_z (a criteria length of $L:5000\text{nm}$) by JIS B 0610 was measured further, it turns out that it has the flat nature which is 5nm or less in 2nm and 80% or more of a measurement part, and was [on the average] excellent with 5nm and the maximum at 7nm and the minimum.

[0209] Thus, the vacuum deposition and the lithography method were used for the PZT film front face of each obtained epitaxial structure, aluminum electrode with a diameter of 50 micrometers was formed in it, the lead was taken out from the SRO thin film, and the remanence was measured using the SOYA tower circuit. Consequently, in the structure whose thickness of a PZT film is 100nm , the remanence was $15\text{microC}/\text{cm}^2$, and it was $24\text{microC}/\text{cm}^2$ in the thing with a thickness of 50nm at $20\text{microC}/\text{cm}^2$ and the thing with a thickness of 30nm .

[0210] This result shows that the 2-dimensional compressive stress accumulated on a PZT film at the time of membrane formation increases, and the remanence value when cooling to a room temperature increases in connection with this, so that a PZT film becomes thin.

[0211] The epitaxial structure which has a SRO thin film was produced like example 2 example 1. The vacuum evaporation of the PZT which is ferroelectric material was carried out by having used this epitaxial structure as the vacuum evaporation substrate, and the PZT film was formed. The substrate

was heated at 600 degrees C and it was made to specifically rotate by 20rpm first. And the PZT film with a thickness of 30nm and the PZT film with a thickness of 100nm were formed by introducing radical oxygen gas at ten cc a rate for /from the source of efficient consumer response oxygen, and evaporating PbO, TiOx ($x = 1.67$), and Zr from each evaporation source on a substrate. Supply from an evaporation source was performed controlling so that the mole ratio of PbO:Zr:TiOx is set to 2:0.25:0.75. That is, it was referred to as $E[Pb/(Ti+Zr)] = 2.0$.

[0212] When X-ray fluorescence investigated composition (atomic ratio) of this PZT film, it was $Pb/(Ti+Zr) = 1.00$ and $Zr/Ti = 0.330$. In this composition, since it is set to $F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.00$, it is set to $E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 2.00$.

[0213] Since the lattice constant (a_S) in 600 degrees C of the SRO thin film which the lattice constant (a_F) in 600 degrees C of the PZT bulk material of this composition is 0.4018nm, and exists under a PZT film on the other hand is 0.3966nm as described above, said $1 < a_F/a_S \leq 1.04$ will have been satisfied. As a result of RHEED and the X diffraction, the orientation (100) side could not be detected but it was checked that all the thin films formed on the substrate are epitaxial films of orientation (001). In addition, it has checked that the half-value width of the rocking curve of PZT (002) reflection was 1.2 degrees, and was the film of high crystallinity. The X diffraction chart near [in the epitaxial structure which prepared the PZT film with a thickness of 100nm in drawing 14] the PZT (002) is shown. (200) It turns out that an orientation side is not detected and the domain is not generated.

[0214] About each formed PZT film, it asked for the lattice constant (c spacing) of c axis from the field reflection in an X diffraction (001). The c axis of a PZT film was 0.4138nm in the thing with a thickness of 30nm at 0.4140nm and the thing with a thickness of 100nm. It is these PZT films and these composition, and it turns out that it is in the inclination for c axis to be extended, so that c axis is extended by any PZT film from PZT bulk material and thickness becomes thin since undistorted c spacing of PZT, i.e., c spacing of the bulk object of this composition, is 0.4134nm. This shows that accumulation of the compressive stress by misfit was performed, the a -axis was shrunken, and c axis was extended.

[0215] When front-face nature was investigated using AFM about these thin films and the ten-point average of roughness height R_z (a criteria length of $L: 5000nm$) by JIS B 0610 was measured further, it turns out that it has the flat nature which is 5nm or less in 2nm and 80% or more of a measurement part, and was [on the average] excellent with 5nm and the maximum at 7nm and the minimum.

[0216] Thus, the vacuum deposition and the lithography method were used for the PZT film front face of each obtained epitaxial structure, aluminum electrode with a diameter of 50 micrometers was formed in it, the lead was taken out from the SRO thin film, and the remanence was measured using the SOYA tower circuit. Consequently, in the structure whose thickness of a PZT film is 100nm, a remanence is 48microC/cm², and 55microC/cm² was reached in the thing with a thickness of 30nm. It is thought that this value is the highest value among the remanence values acquired in the ferroelectric of a thin film until now.

[0217] This result shows that the 2-dimensional compressive stress accumulated on a PZT film at the time of membrane formation increases, and the remanence value when cooling to a room temperature increases in connection with this, so that a PZT film becomes thin.

[0218] In addition, when applied to the record medium which mentioned above the membrane structure object produced in each above-mentioned example, the record reproduction by the AFM probe was possible.

[0219]

[Effect of the Invention] In this invention, the high oxide conductivity thin film of flat nature is realized on Si substrate. Using the high oxide conductivity thin film of flat nature, the crystal lattice in the ferroelectric thin film formed on it is made distorted so that the interval of the crystal face parallel to a film may be extended, or the membrane structure object in this invention makes it an almost undistorted state. Since a ferroelectric thin film can be formed by this as an epitaxial film of the single (001) orientation which does not take domain structure, while increase of the spontaneous-polarization value of a ferroelectric thin film or fall prevention of a spontaneous-polarization value is attained, the flat

nature of a ferroelectric thin film front face will become very good.

[0220] The membrane structure object of this invention is applicable to non-volatile memory, an infrared sensor, an optical modulator, an optical switch, OEIC, a record medium, etc. by using the property of the outstanding ferroelectric thin film. It is the the best for the record-medium use which records with the gate type non-volatile memory which has MFMIS structure especially, and probes, such as AFM.

[0221] The manufacture method of this invention is the method of being the operating condition which is easy to control and forming a quality oxide conductivity thin film with sufficient repeatability over a large area with a diameter of 2 inches or more which enables formation of the oxide conductivity thin film excellent in front-face nature and crystallinity on Si substrate, and does not have the room of mediation of an impurity. Since this invention is that whose formation of the above-mentioned oxide conductivity thin film and the above-mentioned ferroelectric thin film was enabled on important Si substrate on semiconductor application, its industrial utility value is high.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] The electron device which formed the superconductivity film, the dielectric film, the ferroelectric film, etc. on Si substrate which is a semiconducting-crystal substrate, and was integrated is devised. In the combination of a semiconductor and a superconductor, it is by combining a semiconductor, a superconductor, a dielectric, and a ferroelectric. SQUID, a Josephson device, a superconductivity transistor, an electromagnetic wave sensor, the superconductivity wiring LSI, etc. are mentioned, and a nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator and an optical switch, OEIC, etc. are made as an experiment in the combination of a semiconductor and a dielectric in the combination of the dielectric separation LSI, semiconductor, and ferroelectric by still higher LSI of a degree of integration, and SOI technology.

[0003] In these electron devices, in order to secure the optimal device property and its repeatability, it is required to use a single crystal as superconductor material, dielectric materials, and a ferroelectric material. In the polycrystalline substance, it is difficult to obtain a good device property because of the disturbance of the physical quantity by the grain boundary. This is the same also about a thin film material, and an epitaxial film near the most perfect possible single crystal is desired.

[0004] Therefore, examination of an epitaxial film is made for the purpose of the application mentioned above in recent years. For example, the ferroelectric epitaxial film formed on the MgO substrate is indicated by J.A.P.76(12), and 15 and 7833 (1994).

[0005] However, although it is necessary to enable integration with a semiconductor and a ferroelectric in order to apply to an actual device, it is very difficult to incorporate a MgO substrate into Si device. However, it is also very difficult to form a crystalline good BaTiO₃ (001) single orientation film on Si (100) substrate to form a single orientation ferroelectric thin film on Si single crystal substrate. On the other hand, this invention persons have proposed the method of forming the epitaxial thin film of a ferroelectric easily on Si single crystal substrate in Japanese Patent Application No. No. 217884 [eight to] etc.

[0006] However, the property of the ferroelectric thin film formed on Si substrate is usually more greatly [than the property computed from the property of ferroelectric original] inferior. The property of a ferroelectric, for example, a dielectric constant, Curie temperature, anti-electric field, and a remanence change with the stress which a ferroelectric has. And control of stress is important in order to form the ferroelectric thin film which has the property which was excellent in the thin-film-ized ferroelectric since it was easy to generate stress with membrane formation. About especially property degradation of the ferroelectric thin-film-ized on Si substrate, the influence of stress is large.

[0007] for example, above-mentioned J.A. -- P.76 (12), 15 and 7833 (1994), and A.P. -- although it is in L.59 (20), and 11 and 2524 (1991) about the case where not Si single crystal substrate but a MgO single crystal substrate is used, it is pointed out that the two-dimensional stress in a film surface does influence in a ferroelectric property strongly The main causes of stress generating are the differences, for example, a coefficient-of-thermal-expansion difference, a lattice constant difference, etc., of the physical properties of a substrate and a ferroelectric etc. which are a ground. For this reason, if the stress mentioned above is not controlled in order to apply a ferroelectric thin film to a device, a desirable

ferroelectricity cannot be acquired stably.

[0008] By the way, Pb system ferroelectrics, such as PbTiO_3 , PLT (La addition PbTiO_3), PZT (PbZrO_3 - PbTiO_3 solid solution), and PLZT (La addition PbZrO_3 - PbTiO_3 solid solution), are in a thing with a property desirable as a ferroelectric. Since polarization shafts are the [001] directions, as for many of Pb system ferroelectrics, it is desirable that it is a single orientation film in respect of strong dielectric characteristics (001). However, according to research of this invention persons, when Pb system ferroelectric thin film was formed on Si single crystal substrate, it turns out that the domain structure in which the orientation (001) crystal and the orientation (100) crystal were intermingled is easy to be formed. Although it is hard coming to generate domain structure by increasing the addition of La for example, in a PLT thin film by adjusting composition, in that case, a ferroelectric property will become remarkably low. Moreover, it was very difficult to be easy to produce domain structure and to also use as a single orientation film the PZT thin film currently used abundantly as an outstanding ferroelectric material in the composition region where a ferroelectric property becomes good, i.e., the composition region where Ti/Zr (atomic ratio) is comparatively large. It turns out that a property becomes low rather than the case where when it came to such domain structure the ferroelectric property became remarkably low and forms on a MgO substrate rather than a single crystal.

[0009] It is thought that one with it difficult [to form the single orientation film of Pb system ferroelectric on Si single crystal substrate] is based on the reason for explaining below. In the following explanation, PZT is mentioned as an example as a Pb system ferroelectric.

[0010] Although each of Si and MgO (s) has a coefficient of thermal expansion smaller than PZT, especially the coefficient of thermal expansion of Si is $2.6 \times 10^{-6}/\text{degree C}$, and is remarkably small compared with the coefficient of thermal expansion ($14 \times 10^{-6}/\text{degree C}$) of MgO . If it follows, for example, formation temperature of a PZT thin film is made into 600 degrees C, after formation, Si substrate will check contraction of a PZT thin film in the process cooled to a room temperature, and the comparatively big hauling stress of 2-dimensional one will arise in the field in a PZT thin film. By the film with big 2-dimensional hauling stress, the fall of a spontaneous-polarization value arises so that it may mention later. And it is going to ease this hauling stress and it is thought that PZT serves as a film with which an orientation (001) crystal and an orientation (100) crystal are intermingled, and the fall of a spontaneous-polarization value becomes remarkable. Moreover, since big hauling stress will exist in a PZT thin film even if it becomes a single orientation film (001), a ferroelectric property will become low rather than the film with which orientation (001) and orientation (100) are intermingled.

[0011] By the way, the super-high density record medium which is made to carry out polarization reversal of the ferroelectric with an AFM (atomic force microscope) probe etc., and records information as shown in recent years, Appl.Phys.Lett.68 [for example,], and 2358 (1996) is examined.

[0012] A ferroelectric is a material which polarization reverses on a certain threshold voltage. When using a ferroelectric, information is written in by impressing a pulse voltage to a ferroelectric with an AFM probe, an STM (scanning tunneling microscope) probe, etc., and only the field by which the probe was carried out arranging polarization with ** on the other hand, or reversing polarization. The piezoelectricity effect of a ferroelectric, a pyroelectric effect, the electro-optical effect, the current detection at the time of polarization reversal, etc. can be used for read-out of information.

[0013] AFM and STM have the resolution of atomic level. Moreover, since polarization reversal speed of a ferroelectric is as high-speed as 100 or less ns and it is possible to form a record bit with the size below 10nmphi, if a record bit is formed in a 10nmx10nm field, the high-density memory of about [106 megabits //cm] two is realizable.

[0014] What formed the ferroelectric thin film of a polycrystal on the substrate in which the conductor layer was formed, as above ferroelectric media for AFM or STM memory has been used. In the medium by the polycrystal ferroelectric thin film, the irregularity of the grain boundary of a ferroelectric thin film, a domain, and a front face serves as a noise.

[0015] Since the distance between the probes and media in AFM or STM memory is nanometer order, the uniform front face in nanometer order is required also of the memory medium. Homogeneity, such as a charge by which a trap is carried out to surface irregularity, crystallinity, a domain, and a front face,

is important. Because, if homogeneity, such as a charge by which a trap is carried out to the surface irregularity of a medium, crystallinity, a domain, and a front face, is bad in order to control the relative position of a probe and a record medium using an actuator in case it writes in and the address is carried out to a record bit in the case of read-out, a bit cannot be read normally. Or high-speed operation cannot be performed. Moreover, if the flat nature of a medium is bad, the noise by the charge by which a trap is carried out to surface irregularity, crystallinity, a domain, and a front face will mix in a record bit signal. Conventionally, by the medium using the ferroelectric thin film, the medium which surface homogeneity is inadequate and has a uniform front face with nanometer order was not used.

[0016] If a ferroelectric is formed in the form of an epitaxial film on a substrate in order to realize the high record medium of flat nature, the flat nature of molecule level can be obtained. However, since it is necessary to form this ferroelectric medium on the substrate in which the conductive thin film was formed, on the bad conductive thin film of flat nature, the high ferroelectric thin film front face of flat nature is not obtained. Moreover, in order to form a ferroelectric in the form of an epitaxial film, you must be the conductive thin film which was able to take adjustment of ferroelectric material and a crystal lattice.

[0017] Furthermore, as mentioned above, the ferroelectric material used here needs to be practically formed on Si substrate, and a ferroelectric property must not deteriorate by stress, domain formation, etc. therefore, to the super-high density record medium which is made to carry out polarization reversal of the ferroelectric with an AFM probe etc., and records information Carry out grid adjustment with ferroelectric material, and the conductive high thin film of surface flat nature with high and crystallinity is required, and the ferroelectric thin film which is excellent in the strong **** property which does not have degradation by stress, domain formation, etc. further is required. And you have to realize such a conductive thin film and a ferroelectric thin film on Si substrate which is a practical substrate. However, the membrane structure object equipped with such a thin film was not acquired until now.

[0018] In addition, it is indicated by Japanese Patent Application No. No. 245642 [eight to] by these people by forming a ferroelectric thin film on the conductive thin film which consists of Pt that the ferroelectric excellent in flat nature is obtained. However, the ferroelectric thin film formed on Pt thin film needs to improve further about the flat nature of a long period comparatively, although the flat nature of a short period is comparatively good.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the relation between the two-dimensional stress of a ferroelectric (PbTiO₃) thin film, and spontaneous polarization.

[Drawing 2] (a), (b), and (c) are explanatory drawings which express typically deformation of the thin film crystal lattice at the time of existing a gap (misfit) of a lattice constant between a single crystal substrate and the epitaxial thin film formed on it.

[Drawing 3] It is the drawing substitution photograph in which a thin film is shown, and is the atomic force microscope (AFM) image in which the relation between atomic-ratio Sr/Ru [F (Sr/Ru)] of a SRO thin film and the front-face nature of a SRO thin film is shown.

[Drawing 4] It is the drawing substitution photograph in which a thin film is shown, and is the AFM image in which the relation between atomic-ratio Sr/Ru [F (Sr/Ru)] of a SRO thin film and the front-face nature of a SRO thin film is shown.

[Drawing 5] It is the drawing substitution photograph in which a thin film is shown, and is the AFM image in which the relation between atomic-ratio Sr/Ru [F (Sr/Ru)] of a SRO thin film and the front-face nature of a SRO thin film is shown.

[Drawing 6] It is the drawing substitution photograph in which a thin film is shown, and is the scale in which boom hoisting of the SRO thin film front face in the AFM image shown in drawing 3 - drawing 5 is shown.

[Drawing 7] In this invention, it is explanatory drawing showing an example of the vacuum evaporationno equipment used for formation of a thin film.

[Drawing 8] It is the graph which shows the atomic ratio [E (Sr/Ru)] of Sr and Ru supplied from an evaporation source, and a relation with atomic-ratio Sr/Ru [F (Sr/Ru)] of the SRO thin film formed.

[Drawing 9] (a) is the ** type view showing the RHEED pattern of the surface structure of 1x1, and (b) is the ** type view showing a RHEED pattern in case 2x1, 1x2, or these are intermingled.

[Drawing 10] It is the X diffraction chart of Si (100) / ZrO₂ (001) (10nm) / BaTiO₃ (001) (15nm) / SRO (100nm) structure.

[Drawing 11] It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure is shown, and is the RHEED pattern of the SRO thin film formed on Si (100) / ZrO₂ (001) (10nm) / BaTiO₃ (001) (15nm) structure. The direction of incidence of an electron ray is the direction of Si [110].

[Drawing 12] It is the X diffraction chart of Si (100) / ZrO₂ (001) (10nm) / BaTiO₃ (001) (15nm) / SRO (100nm)/PZT (100nm) structure.

[Drawing 13] It is the graph which shows the relation between membranous thickness and c spacing about the PZT film formed on Si (100) / ZrO₂ (001) (10nm) / BaTiO₃ (001) (15nm) / SRO (001) (100nm) substrate.

[Drawing 14] It is the X diffraction chart of Si (100) / ZrO₂ (001) (10nm) / BaTiO₃ (001) (15nm) / SRO (100nm)/PZT (100nm) structure.

[Description of Notations]

1 Vacuum Evaporationno Equipment

- 1a Vacuum tub
- 2 Substrate
- 3 Electrode Holder
- 4 Axis of Rotation
- 5 Motor
- 6 Heater
- 7 Oxidizing Gas Feeder
- 8 Oxidizing Gas Feed Hopper
- 9 1st Evaporator
- 10 2nd Evaporator
- 11 3rd Evaporator

[Translation done.]

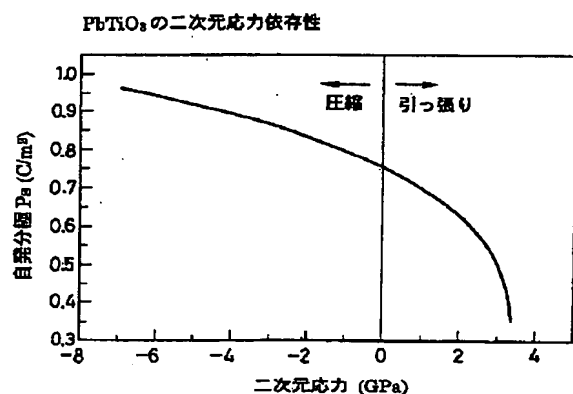
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

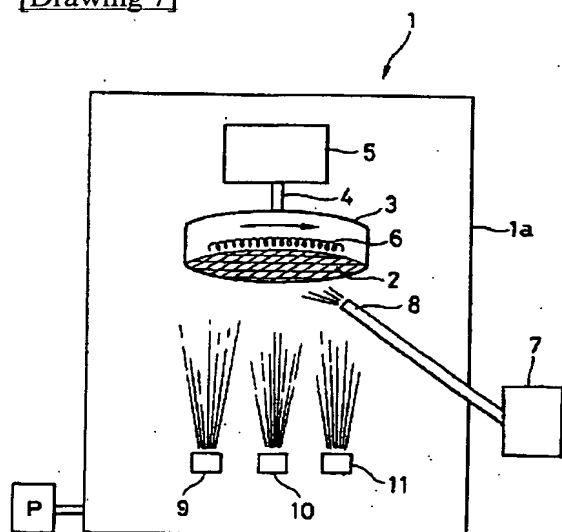
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

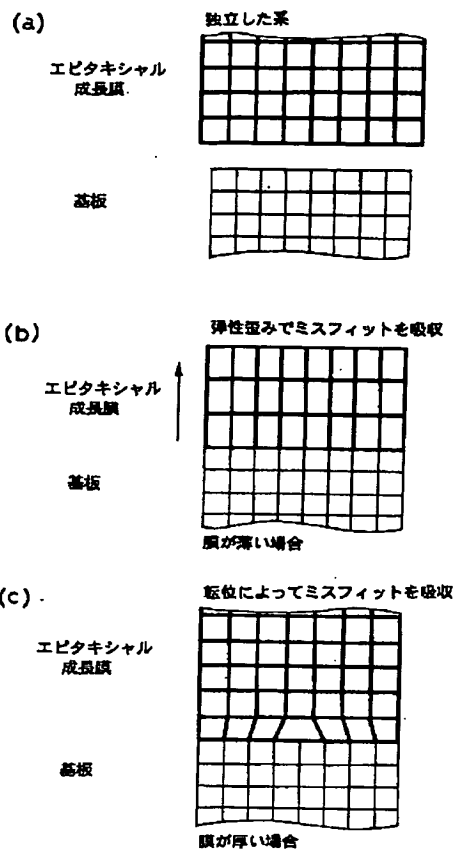


[Drawing 7]



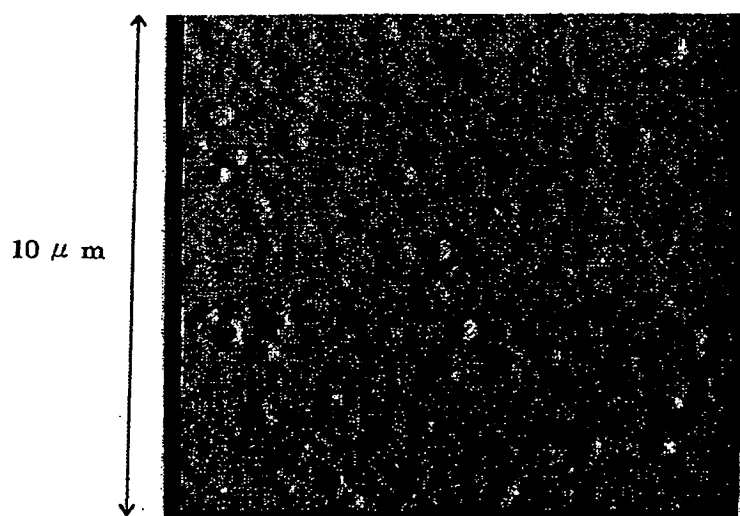
[Drawing 2]

エピタキシャル成長膜と
その結晶格子の変形



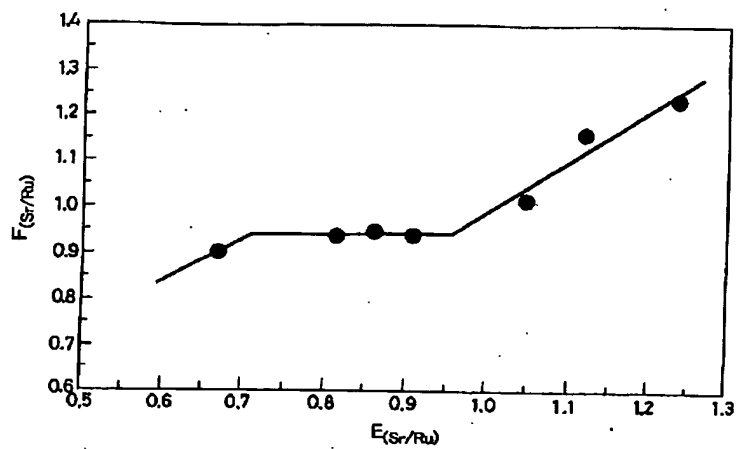
[Drawing 3]

図面代用写真



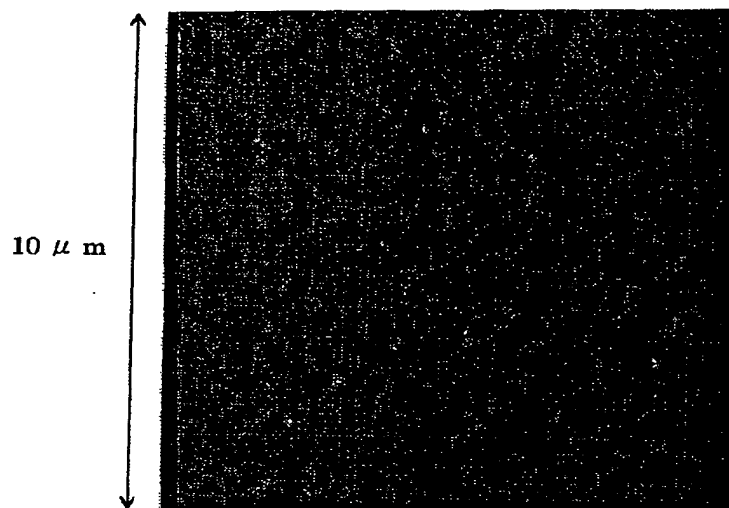
$$F_{(Sr/Ru)} = 0.900$$

[Drawing 8]



[Drawing 4]

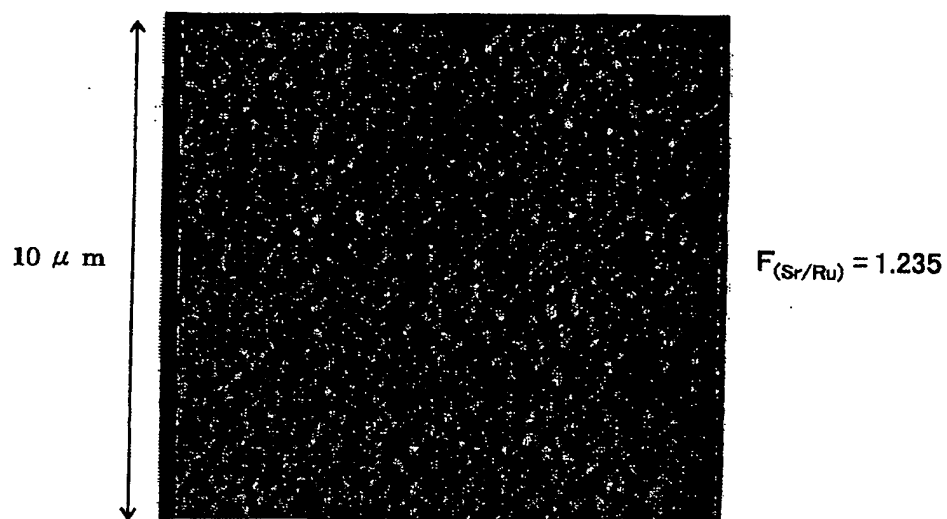
図面代用写真



$$F_{(Sr/Ru)} = 0.935$$

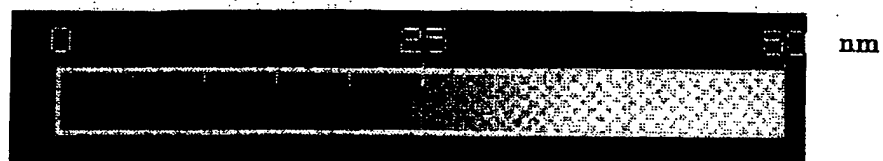
[Drawing 5]

図面代用写真



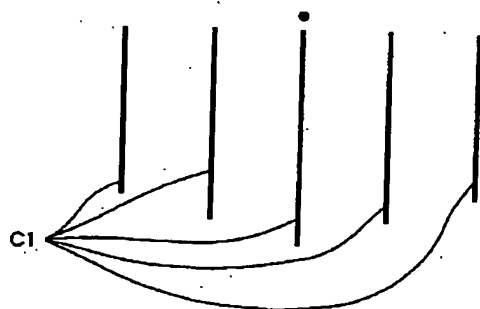
[Drawing 6]

図面代用写真

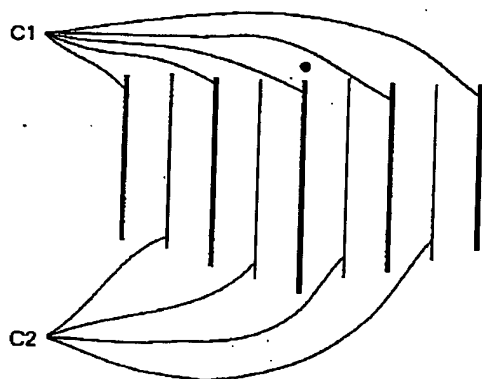


[Drawing 9]

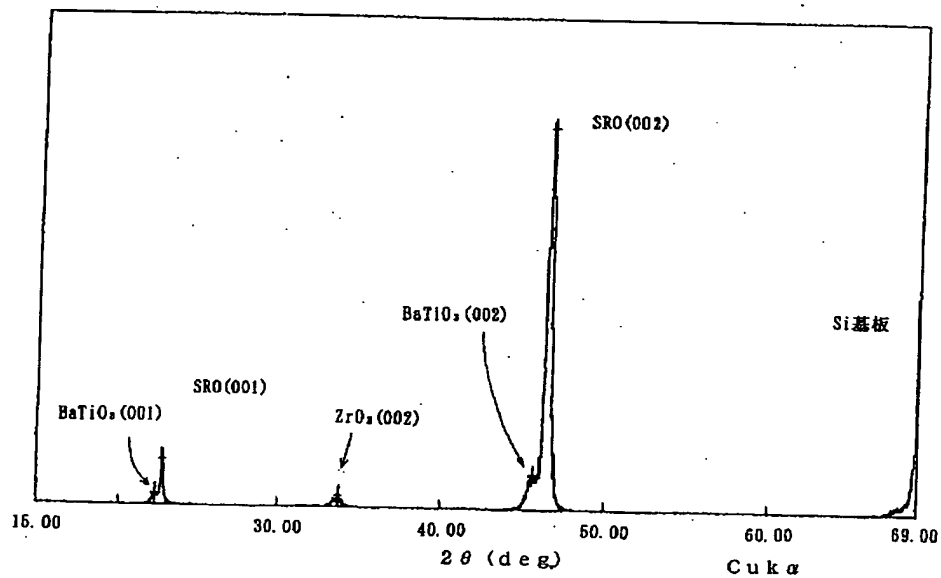
(a)



(b)

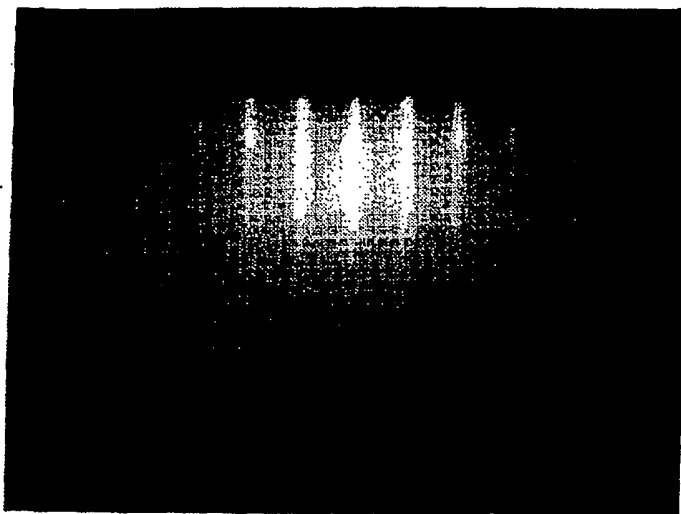


[Drawing 10]

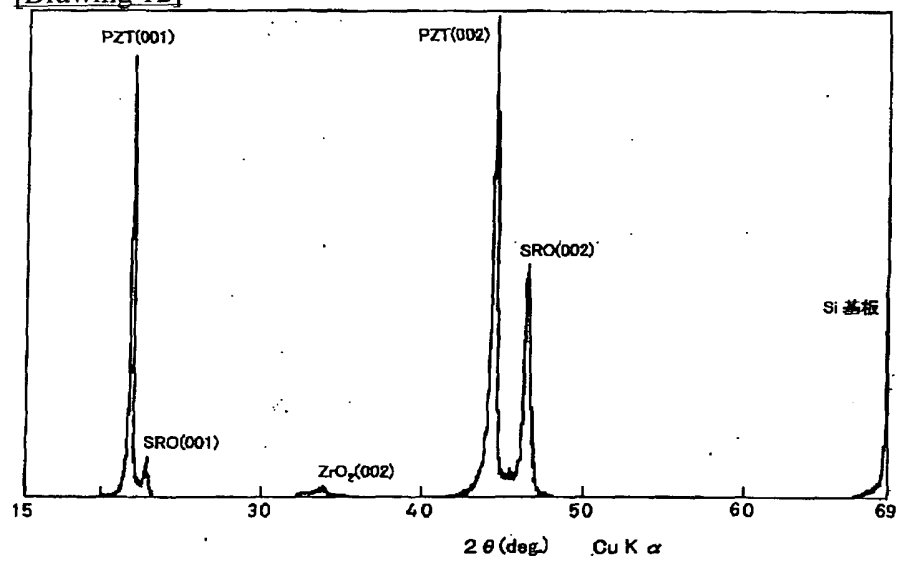


[Drawing 11]

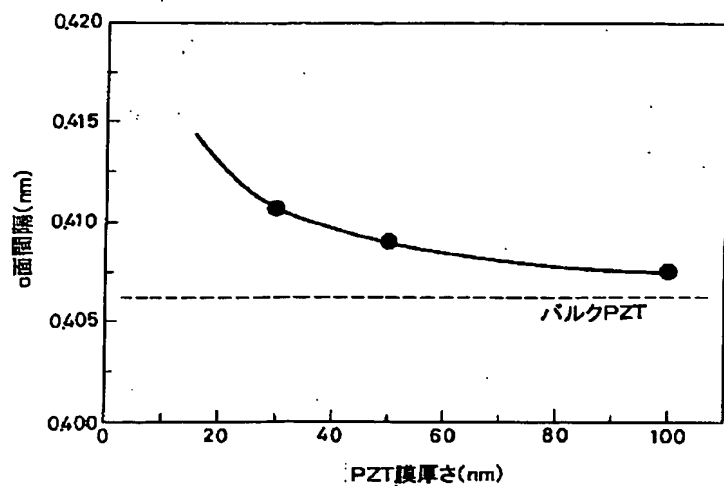
図面代用写真



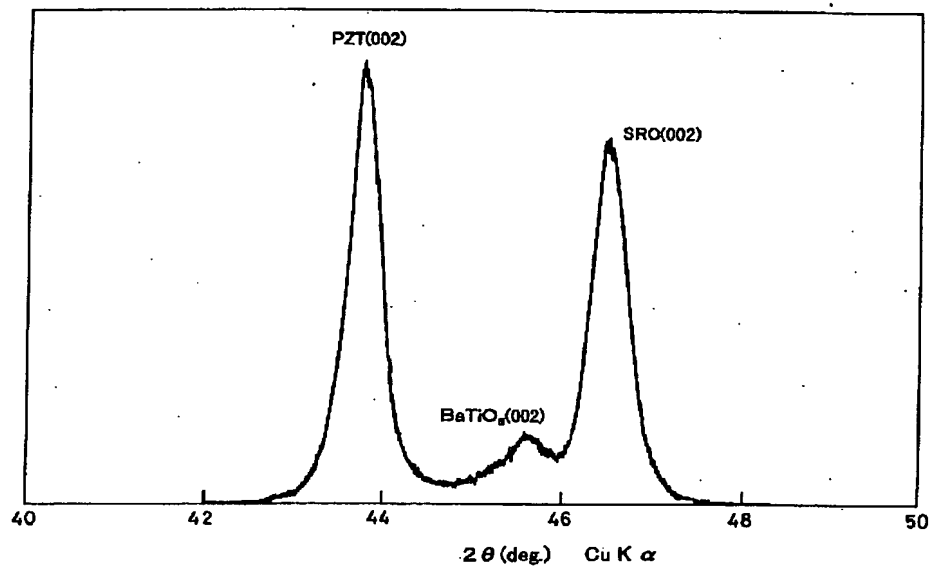
[Drawing 12]



[Drawing 13]



[Drawing 14]



[Translation done.]